منظمة الصحة العالمية
المكتب الإقليمي لشرق المتوسط

المركز العربي للتعريب
والترجمة والتأليف والنشر بدمشق

H.-D. Belitz
W. Grosch
P. Schieberle

كيمياء الغذاء

سلسلة الكتاب الطبي الجامعي

ترجمة

أ.د. حسن كلاوي
أ.د. غياث سمينة
أ.د. مختار محمد مبروك
أ.د. فرانسوا قره بت
أ.د. عبد الناصر عمرين
د. منال داغستاني

المراجعة العلمية

أ.د. كرم عودة

الإشراف العام

أ.د. زيد العساف

مع تحيات د. سلام حسين الهلالي

salamalhelali@yahoo.com

https://www.facebook.com/salam.alhelali

https://www.researchgate.net/profile/Salam_Alhelali?ev=hdr_xprf

07807137614

المركز العربي
للتعريب والترجمة والتأليف والنشر

منظمة الصحة العالمية
المكتب الإقليمي لشرق المتوسط

سلسلة الكتاب الطبي الجامعي

كيمياء الغذاء

المركز العربي
للتعريب والترجمة والتأليف والنشر

منظمة الصحة العالمية
المكتب الإقليمي لشرق المتوسط

تأليف:
H.-D. Belitz W. Grosch P. Schieberle

كيمياء الغذاء

ترجمة
أ.د. حسن كلاوي أ.د. غياث سمينة أ.د. مختار مبروك
أ.د. فرانسوا قره بت أ.د. عبد الناصر عمرين د. منال داغستاني

مراجعة
أ.د. كرم عودة

الإشراف العام
أ.د. زيـد العسـاف

قدَّم له الأستاذ الدكتور
حسين عبد الرزاق الجزائري
المدير الإقليمي لمنظمة الصحة العالمية لشرق المتوسط

دمشق 2010

H.-D. Belitz W. Grosch P. Schieberle

Food Chemistry

4th revised and extended ed.

Translation from the English language edition:
Food Chemistry **by H.-D. Belitz, Werner Grosch and Peter Schieberle,**
Copyright © Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1987,1999 and 2009
Springer-Verlag is a part of Springer Science+Business Media.
All rights reserved

All rights reserved. No part of this publication may be reproduced, or transmitted in any form or by any means, electronic or mechanical, including photocopying, recording or any information storage and retrieval system without permission in writing from the publisher.
ARABIC language edition published by ACATAP, Copyright © 2010.

هـــذه ترجمة مجازة من اللغة الإنكليزية للكتـــاب المذكور أعلاه .

جميع الحقوق محفوظة، ولا يسمح بنقل أو إعادة إخراج لأي جزء من هذا الكتاب بأي شكل كان أو بـــأي وســـيلة ميكانيكية كانت أم إلكترونية، أو بأي طريقة من طرق تخزين المعلومات أو التصوير بدون موافقة مسبقة من دار النشر المذكورة أعلاه.

حقوق الطبعة العربية محفوظة للمركز العربي للتعريب والترجمة والتأليف والنشر بدمشق 2010 © .

كيمياء الغذاء

ترجمة:

أ.د. حسن كلاوي — أ.د. غياث سمينة — أ.د. مختار مبروك

أ.د. فرانسوا قره بت — أ.د. عبد الناصر عمرين — د. منال داغستاني

المركز العربي للتعريب والترجمة والتأليف والنشر بدمشق

ص.ب: 3752 - دمشق - الجمهورية العربية السورية

هاتف: 3334876 11 963+ - فاكس: 3330998

E-mail: acatap2@gmail.com
Web Site: www.acatap.org

جميع حقوق النشر والطبع محفوظة للمركز العربي للتعريب والترجمة والتأليف والنشر

©2010

إخراج قسم التنضيد والإخراج في المركز

بسم الله الرحمن الرحيم

الدكتور حسين عبد الرزاق الجزائري
المدير الإقليمي لمنظمة الصحة العالمية لشرق المتوسط

للغذاء وللتغذية دور هام في حفظ صحة الناس، وتعزيزها، ودفع غائلة الأمراض عنهم.

وتحتل مكانة رفيعة في سلم أولويات البلدان، ولاسيما السنوات الأخيرة التي ساهمت الأضرار التي لحقت بالبيئة في تقويض الكثير من الانجازات التي تحققت من قبل بلد وجهد وعرق العلماء والباحثين الذين دأبوا طوال عقود طويلة على تسخير العلم والتكنولوجيا لصالح تكثير الطعام النباتي والحيواني.

وقد تدهورت الأحوال حتى غدا أمن الغذاء همّاً مقيمًا لا يكاد يفارق ضمائر القادة والحكام وصانعي القرار السياسي، والعاملين في الحقل الصحي.

ومن هنا وفي إطار التعاون القائم بين منظمة الصحة العالمية والمركز العربي للتعريب والترجمة والتأليف والنشر بدمشق، فقد شجع المكتب الإقليمي لمنظمة الصحة العالمية إلى إصدار كتابٍ جامع في الغذاء والتغذية. فجاء هذا الكتاب الذي يضم بين دفتيه ثلاثة وعشرين فصلاً، يبدؤها بالماء ثم المكونات الأساسية للغذاء ولهضمه مع التفصيل في طرق حفظه وتصنيعه والمضافات إليه. حتى كاد هذا الكتاب أن يكون موسوعة للغذاء والتغذية. وقد تعرض المعلومات الصحية الموثوقة بدقة وإيجاز مع الاستعانة بعدد ضخم من الأشكال والصور والجداول والصيغ الكيميائية الشهيرة لبعض المكوِّنات الهامة في التغذية وفي الصناعات الغذائية.

آمل أن يستفيد أبناؤنا طلبة كليات الطب والعلوم الصحية، والعاملون في الصناعات الغذائية من هذا الكتاب، وأن يضعوا ما جاء فيه موضع الاستعمال والاستفادة.

والله في عون العبد ما دام العبد في عون أخيه.

التصديــــر

يسر المركز العربي للتعريب والترجمة والتأليف والنشر بدمشق التابع للمنظمة العربية للتربية والثقافة والعلوم أن يرفد المكتبة العربية بمرجع هام في "كيمياء الغذاء" لمؤلفيه H.-D. Belitz, W. Grosch, P. Schieberle.

ولا يخفى على أحد الدور البالغ الأهمية للغذاء في حياة الأمم شعوباً وأفراداً. وبسبب هذه الأهمية البالغة للغذاء في حياة البشر فقد أولى العلماء حيزاً كبيراً من اهتماماتهم بالموضوعات المتعلقة بالغذاء وكان لموضوع كيمياء الغذاء الاهتمام الواسع، تناولته كتب كثيرة متنوعة وفي مقدمتها هذا الكتاب الذي نقدمه للقراء، فقد تناول مؤلفوه موضوع كيمياء الغذاء بدراسة دقيقة معمقة تشرح مكونات الغذاء الأساسية من سكريات وشحوم وبروتينات، ودرس معظم المواد الغذائية من حبوب وخضار وفاكهة وحليب ومشتقاته ولحوم وأسماك وما يتصل بها، ونظر في أهم المُضافات الغذائية والمواد التي تلوث الغذاء، فجاء الكتاب جامعاً مانعاً بفضل المعرفة الموسوعية لمؤلفيه في موضُوعه، وعمق في سبر غور تأثيرات المعاملات الصناعية التي تتعرض لها الأغذية، ودقة في عرض التفاعلات الكيميائية و الكثرة البالغة للمعادلات الكيميائية والمركبات المختلفة بصيغها المتنوعة وكفاءتهم في إحكام الصياغة مما جعل الكتاب كنزاً ثميناً بمحتواه العلمي الدقيق وتفسيراته الكيميائية الصائبة.

لقد قامت لجنة من الأساتذة المختصين في تعريب هذا الكتاب بكل دقة وأمانة متخيرين أبلغ العبارات وأدق المصطلحات العلمية. وبذل قسم الإخراج في المركز جهوداً كبيرة لتأتي النسخة العربية مماثلة إلى حد المطابقة للنسخة الانجليزية فالشكر الجزيل للجميع وجزاهم الله خيراً .

ويحدونا الأمل أن يُثري هذا الكتاب المكتبة العلمية العربية بمرجع هام تفتقد إليه ليكون عوناً لطلبة الجامعات والباحثين في كيمياء الغذاء.

والله ولي التوفيق

مدير المركز العربي
للتعريب والتأليف والترجمة والنشر
أ.د. زيـــد العســاف

الفهرس

المقدمة V

0. الماء 1

1.0 تمهيد 1

2.0 البنية 1

1.2.0 جزيء الماء 1

2.2.0 الماء السائل والجليد 3

3.0 التأثير في العمر التخزيني 4

1.3.0 النشاط المائي 4

2.3.0 النشاط المائي كمُشعِر 6

3.3.0 تحوُّل الطور للأغذية التي تحتوي على الماء 6

4.3.0 معادلة WLF 9

5.3.0 الاستنتاج 10

4.0 المراجع 10

1. الأحماض الأمينية، الببتيدات، البروتينات 11

1.1 تمهيد 11

2.1 الأحماض الأمينية 12

1.2.1 الملاحظات العامة 12

2.2.1 التصنيف، الاكتشاف والوجود 12

1.2.2.1 التصنيف 12

2.2.2.1 الاكتشاف والوجود 14

3.2.1 الخواص الفيزيائية 16

1.3.2.1 التفارق 16

2.3.2.1 التهايؤ والنشاط الضوئي 18

3.3.2.1 الذوبان 20

4.3.2.1 امتصاص الأشعة فوق البنفسجية 21

4.2.1 التفاعلات الكيميائية 22

1.4.2.1 أسترة مجموعة الكربوكسيل 22

2.4.2.1 تفاعلات مجموعات الأمينو 23

1.2.4.2.1 الأسيلة 23

2.2.4.2.1 الألكلة والأريلة 26

3.2.4.2.1 مشتقات الكرباموِيل والثيوكرباموِيل 29

4.2.4.2.1 التفاعلات مع مركبات الكربونيل 31

3.4.2.1 التفاعلات التـــي تكتنف مجموعات وظيفية أخرى 32
1.3.4.2.1 الليزين 32
2.3.4.2.1 الآرجينين 33
3.3.4.2.1 حمض الأسباريك وحمض الغلوتاميك 33
4.3.4.2.1 السيرين والثريونين 34
5.3.4.2.1 السيستئين والسيستين 34
6.3.4.2.1 الميثيونين 35
7.3.4.2.1 التيروزين 35
4.4.2.1 تفاعلات الحموض الأمينية بدرجات الحرارة المرتفعة 35
1.4.4.2.1 الأكريلاميد 36
2.4.4.2.1 المركبات المُطفّرة متغايرة الحلقة 37
5.2.1 الحموض الأمينية التخليقية المستخدمة لزيادة القيمة البيولوجية للغذاء (إغناء الطعام) 40
1.5.2.1 حمض الغلوتاميك 43
2.5.2.1 حمض الأسبارتيك 44
3.5.2.1 الليزين 44
4.5.2.1 الميثيونين 45
5.5.2.1 الفينيل آلانين 45
6.5.2.1 الثريونين 46
7.5.2.1 التريبتوفان 46
6.2.1 الخواص الحسية 46
3.1 الببتيدات 48
1.3.1 الملاحظات العامة والتسمية 48
2.3.1 الخواص الفيزيائية 49
1.2.3.1 التفارق/التفكك 49
3.3.1 الخواص الحسية 49
4.3.1 الببتيدات إفرادياً 52
1.4.3.1 الغلوتاتيون 52
2.4.3.1 الكارنوزين والأنسيرين والبالينين 53
3.4.3.1 النيسين 53
4.4.3.1 ببتيدات الليزين 54
5.4.3.1 الببتيدات الأخرى 55
4.1 البروتينات 55
1.4.1 تتابع (تسلسل الحموض الأمينية 56
1.1.4.1 تركيب الحموض الأمينية ووحيداتها 56
2.1.4.1 المجموعات المطرافية 57
3.1.4.1 الحلمهة الجزيئية 58

4.1.4.1 تحليل التسلسل 60
5.1.4.1 اشتقاق تسلسل الحمض الأميني من تسلسل نوكليوتيد المورّثة المُرَمِّزة 64
1.2.4.1 سلاسل الببتيد الممتدة 64
2.2.4.1 البنية الثانوية (عناصر البنية النظامية) 66
1.2.2.4.1 الصحيفة البيتا 67
2.2.2.4.1 البنى الحلزونية 69
3.2.2.4.1 اللفات العكسية 70
4.2.2.4.1 البنى الثانوية جداً 71
3.2.4.1 البني الثالثية والرابعية 71
1.3.2.4.1 البروتينات الليفية 71
2.3.2.4.1 البروتينات الكروية 71
3.3.2.4.1 اعتلال الدماغ الاسفنجي البقري 75
4.3.2.4.1 البنى الرباعية 75
4.2.4.1 التمسُّخ 75
3.4.1 الخواص الفيزيائية 78
1.3.4.1 التفكك 78
2.3.4.1 النشاط الضوئي 81
3.3.4.1 الذوبان والتميّه وقدرة التورّم (الانتفاخ) 81
4.3.4.1 تكوين الرغوة وتثبيتها 82
5.3.4.1 تكوين الهلامة 83
6.3.4.1 التأثير الاستحلابـــي 84
4.4.1 التفاعلات الكيميائية 85
1.4.4.1 ثمالة الليزين 85
1.1.4.4.1 التفاعلات التي تستبقي الشحنة الموجبة 85
2.1.4.4.1 التفاعلات التي تؤدي إلى فقدان الشحنة الموجبة 86
3.1.4.4.1 التفاعلات المؤدية إلى الشحنة السالبة 87
4.1.4.4.1 التفاعلات العكوسة 87
2.4.4.1 ثمالة الأرجينين 88
3.4.4.1 ثمالات حمض الغلوتاميك وحمض الأسبارتيك 89
4.4.4.1 ثمالة السيستين 89
5.4.4.1 ثمالة السيستئين 90
6.4.4.1 ثمالة الميثيونين 92
7.4.4.1 ثمالة الهيستيدين 92
8.4.4.1 ثمالة التريبتوفان 93
9.4.4.1 ثمالة التيروزين 93
10.4.4.1 الكواشف ثنائية الوظيفة 94

11.4.4.1 التفاعلات المكتنفة في تصنيع الأغذية 94
5.4.1 التفاعلات المحفّزة بالإنزيمات 100
1.5.4.1 تمهيد 100
2.5.4.1 الإنزيمات الحالّة للبروتين 101
1.2.5.4.1 إنزيمات الببتيداز الداخلية للسيرين 102
2.2.5.4.1 إنزيمات الببتيداز الداخلية للسيستئين 102
3.2.5.4.1 إنزيمات الببتيداز الفلزّية 105
4.2.5.4.1 إنزيمات الببتيداز الداخلية للأسبارتيك 105
6.4.1 التفاعلات الكيميائية والإنزيمية الهامة في تصنيع الأغذية 106
1.6.4.1 تمهيد 106
2.6.4.1 التحوير الكيميائي 108
1.2.6.4.1 الأسيلة 108
2.2.6.4.1 الألكلة 111
3.2.6.4.1 تفاعلات الخزلدة المكتنفة على السيستئين والسيستين 112
3.6.4.1 التعديل الإنزيمي 112
1.3.6.4.1 نزع الفسفات 112
2.3.6.4.1 تفاعل البلاستئين 113
3.3.6.4.1 الارتباط المتصالب 118
7.4.1 البروتينات النسيجية 119
1.7.4.1 تمهيد 119
2.7.4.1 مادة البدء 119
3.7.4.1 التنسيج 120
1.3.7.4.1 عملية الغزل 120
2.3.7.4.1 عملية البثق/القذف 120
5.1 المراجع 121

2. الإنزيمات 125
1.2 تمهيد 125
2.2 الملاحظات العامة، العزل والتسمية 125
1.2.2 التحفيز 125
2.2.2 النوعية 126
1.2.2.2 نوعية الركازة 127
2.2.2.2 نوعية التفاعل 127
3.2.2 البنية 128
4.2.2 العزل والتنقية 128
5.2.2 الأشكال العديدة للإنزيمات 129
6.2.2 التسمية 130

7.2.2 وحدات النشاط 131
3.2 التمائم الإنزيمية 131
1.3.2 تمائم الركازات 132
1.1.3.2 ثنائي نوكليوتيد الأدينين والنيكوتيناميد 132
2.1.3.2 الأدينوزين ثلاثي الفسفات 135
2.3.2 المجموعات البديلة/الضميمة 136
1.2.3.2 الفلافينات 136
2.2.3.2 الهيمين 137
3.2.3.2 فسفات البيريدُكسال 138
3.3.2 الأيونات الفلزية (المعدنية) 139
1.3.3.2 المغنـــزيوم والكالسيوم والزنك 139
2.3.2.2 الحديد والنحاس والموليبدينوم 140
4.2 نظرية تحفيز الإنزيم 142
1.4.2 المقر الفعّال 142
1.1.4.2 موضع المقر الفعّال 142
2.2.4.2 ارتباط الركازة 144
1.2.2.4.2 النوعية الفراغيّة 144
2.2.2.4.2 فرضية القفل والمفتاح 146
3.2.2.4.2 طِراز التطابق المُحرَّض 147
2.4.2 أسباب النشاط التحفيزي 148
1.2.4.2 التأثيرات التجسيمية — تأثيرات التوجه 148
2.2.4.2 التميم البنيوي لحالة التحوّل 149
3.2.4.2 تأثير الاعتلاج 150
4.2.4.2 التحفيز العام الحمض — الأساس 151
5.2.4.2 التحفيز التساهمي 152
3.4.2 ملاحظات ختامية 156
5.2 حرائك التفاعلات المحفزّة بالإنزيم 156
1.5.2 تأثير تركيز الركازة 157
1.1.5.2 تفاعلات الركازة المفردة 157
1.1.1.5.2 معادلة *Menten- Michaelis* 157
2.1.1.5.2 تعين K_m و V 160
2.1.5.2 التفاعلات بوجود ركازتين 162
1.2.1.5.2 ترتيب ارتباط الركازة 162
2.2.1.5.2 معادلات السرعة للتفاعل ذي الركازتين 163
3.1.5.2 الإنزيمات التفارغية 165
2.5.2 تأثير المثبطات 167

1.2.5.2 التثبيط غير العكوس 168
2.2.5.2 التثبيط العكوس 169
1.2.2.5.2 التثبيط التنافسي 169
2.2.2.5.2 التثبيط غير التنافسي 169
3.2.2.5.2 المثبط اللاتنافسي 170
3.5.2 تأثير الباهاء على نشاط الإنزيم 171
4.5.2 تأثير درجة الحرارة 173
1.4.5.2 التأثيرات المعتمدة على الزمن 174
2.4.5.2 التأثيرات المعتمدة على درجة الحرارة 174
3.4.5.2 درجة الحرارة المُثلى 177
4.4.5.2 الثبات الحراري 179
5.5.2 تأثير الضغط 181
6.5.2 تأثير الماء 182
6.2 التحليل الإنزيمي 183
1.6.2 تعيين الركازة 183
1.1.6.2 المبادئ 183
2.1.6.2 طريقة نقطة النهاية 185
3.1.6.2 الطريقة الحرائكية 186
2.6.2 تعيين نشاط الإنزيم 186
3.6.2 المقايسة المناعية للإنزيم 187
4.6.2 تفاعل سلسلة البوليميراز 189
1.4.6.2 مبادئ تفاعل سلسلة البوليميراز 190
2.4.6.2 الأمثلة 191
1.2.4.6.2 إضافة فول الصويا 191
2.2.4.6.2 فول الصويا المعدّل وراثياً 191
3.2.4.6.2 البندورة المعدّلة وراثياً 192
4.2.4.6.2 تفريق الأنواع 192
7.2 استخدام الإنزيم في تصنيع الأغذية 192
1.7.2 مستحضرات الإنزيمات التكنيكية 192
1.1.7.2 الإنتاج 192
2.1.7.2 الإنزيمات المثبَّتة 195
1.2.1.7.2 ربط الإنزيمات 195
2.2.1.7.2 إنفحاخ الإنزيم 195
3.2.1.7.2 الإنزيمات المرتبطة تصالبياً 195
4.2.1.7.2 الخواص 195
2.7.2 الإنزيمات الفردية 197

1.2.7.2 إنزيمات الخزلدة 197
1.1.2.7.2 إكسيداز الغلوكوز 197
2.1.2.7.2 الكاتالاز 197
3.1.2.7.2 الليبوكسيجيناز 197
4.1.2.7.2 نازعة هيدروجين الألدهيد 198
5.1.2.7.2 نازعة هيدروجين البوتان ديول 198
2.2.7.2 إنزيمات الهيدرولاز 198
1.2.2.7.2 إنزيمات الببتيداز 198
2.2.2.7.2 إنزيمات الأميلاز الألفا والبيتا 200
3.2.2.7.2 الغلوكان-4,1-α-D-غلوكوزيداز 200
4.2.2.7.2 البولولاناز (إيزوأميلاز) 201
5.2.2.7.2 الغلوكاناز-β-D-(4)3,3-الداخلية 201
6.2.2.7.2 الغالاكتوزيداز-α-D 201
7.2.2.7.2 الغالاكتوزيداز-β-D (اللاكتاز) 202
8.2.2.7.2 الفركتوفورانوزيداز β-D- (إنفرتاز) 202
9.2.2.7.2 الرامنوزيداز-α-L 202
10.2.2.7.2 إنزيمات السلولاز والهيميسيلولاز 202
11.2.2.7.2 الليزوزيم 202
12.2.2.7.2 ثيوغليكوزيداز 203
13.2.2.7.2 الإنزيمات الحالة للبكتين 203
14.2.2.7.2 إنزيمات الليباز 203
15.2.2.7.2 إنزيمات التاناز 204
3.2.7.2 إنزيمات المصاوغة 204
4.2.7.2 إنزيمات الترانسفيراز 204
8.2 المراجع 205

3. الشحوم 207
1.3 مقدمة 207
2.3 الحموض الدهنية 208
1.2.3 التسمية والتصنيف 208
1.1.2.3 الحموض الدهنية المشبعة 209
2.1.2.3 الحموض الدهنية غير المشبعة 210
3.1.2.3 الحموض الدهنية البديلة 214
2.2.3 الخواص الفيزيائية 215
1.2.2.3 مجموعة الكربوكسيل 215
2.2.2.3 البنية البلورية، ونقط الانصهار 215
3.2.2.3 معقدات اليوريا 217

4.2.2.3 الذوبانية 218
5.2.2.3 امتصاص الأشعة فوق البنفسجية 218
3.2.3 الخواص الكيميائية 219
1.3.2.3 مَثْيَلة مجموعات الكربوكسيل 219
2.3.2.3 تفاعلات الحموض الدهنية غير المشبعة 219
1.2.3.2.3 تفاعلات إضافة الهالوجينات 219
2.2.3.2.3 تحويل حمض دهنـــي طراز ايزولين إلى حمض دهنـــي مقرون 220
3.2.3.2.3 تشكيل معقدات-π مع أيونات Ag^{+} 220
4.2.3.2.3 الهدرجة 220
4.2.3 الاصطناع الحيوي للحموض الدهنية غير المشبعة 221
3.3 أسيل غليسيرول 222
1.3.3 ثلاثي أسيل غليسيرول (TG) 222
1.1.3.3 التسمية و التصنيف، والقيمة الحرارية 222
2.1.3.3 خواص الانصهار 223
3.1.3.3 الخواص الكيميائية 225
4.1.3.3 تعيين البنية 226
5.1.3.3 الاصطناع الحيوي 231
2.3.3 أحادي وثنائي أسيل غليسيرول (MG, DG) 232
1.2.3.3 حدوثها وإنتاجها 232
2.2.3.3 الخواص الفيزيائية 232
4.3 الشحوم الفوسفورية والشحوم السكرية 233
1.4.3 أصنافها 233
1.1.4.3 مشتقات الفوسفاتيديل 233
2.1.4.3 غلسيروغلايكوليبيدات (الشحوم الغلسيرية السكرية) 235
3.1.4.3 سفينكوليبيدات (شحوم سفينكو) 236
2.4.3 التحليل 237
1.2.4.3 الاستخلاص، ونزع الجزء اللاشحمي 237
2.2.4.3 فصل وتمييز أصناف المكونات 238
3.2.4.3 تحليل مكونات الشحوم 238
5.3 البروتينات الشحمية، الأغشية 239
1.5.3 البروتينات الشحمية (ليبوبروتينات) 239
1.1.5.3 التعريف 239
2.1.5.3 التصنيف 240
2.5.3 اكتناف الشحوم في تشكيل الأغشية البيولوجية 241
6.3 شحوم ديول، الكحولات العليا، الشموع والكيوتين 242
1.6.3 شحوم ديول 242

2.6.3 الكحولات العليا ومشتقاتها 242
1.2.6.3 الشموع 242
2.2.6.3 شحوم الألكوكسي 243
3.6.3 الكوتين 243
7.3 تغيرات شحوم الأسيل الغذاء 244
1.7.3 الحلمهة الإنزيمية 244
1.1.7.3 هيدرولازات ثلاثي اسيل غليسيرول (الليبازات) 245
2.1.7.3 هيدرولازات الشحوم القطبية 247
1.2.1.7.3 فوسفوليبازات 247
2.2.1.7.3 غلايكوليبيد هيدرولازات 248
2.7.3 فوق أكسدة شحوم الأسيل غير المشبعة 248
1.2.7.3 الأكسدة التلقائية 249
1.1.2.7.3 الخطوات الأساسية في الأكسدة التلقائية 249
2.1.2.7.3 أحادي هيدروبيروكسيدات 251
3.1.2.7.3 هيدروبيروكسيد-ابي ديوكسيدات (فوق ثنائي الأكسيد) 254
4.1.2.7.3 ابتداء التفاعل السلسلي الجذري 255
5.1.2.7.3 الأكسدة الضوئية 256
6.1.2.7.3 أيونات المعادن الثقيلة 259
7.1.2.7.3 تحفيز الهيم 260
8.1.2.7.3 الأكسجين المنشط 261
9.1.2.7.3 منتجات ثانوية 263
2.2.7.3 ليبوأوكسيجيناز: وجودها وخصائصها 269
3.2.7.3 التدرك الإنزيمي للهيدروبيروكسيدات 271
4.2.7.3 تآثرات البروتين – هيدروبيروكسيد 273
1.4.2.7.3 المنتجات الناتجة من هيدروكسيدات 273
2.4.2.7.3 معقدات بروتين-شحوم 275
3.4.2.7.3 تغيرات البروتين 276
4.4.2.7.3 تفكك الحموض الأمينية 277
3.7.3 تثبيط فوق أكسدة الشحوم 278
1.3.7.3 نشاط مضادات الأكسدة 278
2.3.7.3 مضادات الأكسدة في الأغذية 279
1.2.3.7.3 مضادات الأكسدة الطبيعية 279
2.2.3.7.3 مضادات الأكسدة الصنعية (التخليقية) 282
3.2.3.7.3 المؤازرات 284
4.2.3.7.3 التأثير الداعم للأكسدة 285
4.7.3 تسخين الدهن أو الزيت (القلي العميق) 285

1.4.7.3 الأكسدة التلقائية لشحوم الأسيل المشبعة 287
2.4.7.3 البلمرة 289
5.7.3 التحلل بالإشعاع 291
6.7.3 التدرك الميكروبـــي لشحوم الأسيل إلى ميتيل كيتونات 292
8.3 المقومات غير قابلة للتصبن 294
1.8.3 هيدروكربونيات (الفحوم الهيدروجينية) 294
2.8.3 الستيرويدات 294
1.2.8.3 البنية والتسمية 295
2.2.8.3 ستيرويدات الأغذية الحيوانية 295
1.2.2.8.3 كولسيترول 295
2.2.2.8.3 فيتامين D 297
3.2.8.3 الستيرويدات النباتية 297
1.3.2.8.3 ديسميتيل ستيرولات 299
2.3.2.8.3 ميتيل وثنائي ميتيل ستيرولات 300
4.2.8.3 التحليل 302
3.8.3 توكوفيرولات وتوكوثلاثي اينولات 303
1.3.8.3 البنية والأهمية 303
2.3.8.3 التحليل 305
4.8.3 أشباه الكروتين 305
1.4.8.3 البنية الكيميائية، وجودها 306
1.1.4.8.3 الكَرُوتينات 307
2.1.4.8.3 أكسانتوفيلات 308
2.4.8.3 الخصائص الفيزيائية 310
3.4.8.3 الخصائص الكيميائية 312
4.4.8.3 طلائع مركبات الرائحة 313
5.4.8.3 استعمال أشباه الكاروتين في تصنيع الأغذية 314
1.5.4.8.3 المستخلصات النباتية 315
2.5.4.8.3 المركبات الفردية 315
6.4.8.3 التحليل 315
9.3 المراجع 316

4. الكربوهيدرات/ السكريات 319
1.4 المقدمة 319
2.4 أحاديات السكاريد 320
1.2.4 البنية والتسمية 320
1.1.2.4 التسمية 320
2.1.2.4 التهايؤ (التوضع الفراغي) 321

3.1.2.4 الهيئة 327
2.2.4 الخواص الفيزيائية 331
1.2.2.4 الاسترطاب والانحلالية 331
2.2.2.4 الدوران الضوئي- التدوير المُتبدل 331
3.2.4 الخواص الحسية 332
4.2.4 التفاعلات الكيميائية والمشتقات 336
1.4.2.4 الإرجاع إلى سكريات كحولية 336
2.4.2.4 التأكسد إلى الحموض الألدونية والحموض ثنائية الكربوكسيل والحموض الأورونية 337
3.4.2.4 التفاعلات بوجود الحموض والقلويات 339
1.3.4.2.4 التفاعلات في أوساط حمضية قوية 339
2.3.4.2.4 التفاعلات في محاليل قلوية قلوية 342
3.3.4.2.4 الكرملة 346
4.4.2.4 التفاعلات مع مركبات أمينية (تفاعل *ميّار*) 346
1.4.4.2.4 المرحلة الأولى من تفاعل 347
2.4.4.2.4 تشكيل الأوزونات منقوصة الأكسجين 349
3.4.4.2.4 المنتجات الثانوية من 3-أوزونات منقوصة الأكسجين 350
4.4.4.2.4 المنتجات الثانوية لـــ 1-أوزونات منقوصة الأكسجين 353
5.4.4.2.4 المنتجات الثانوية من 4-أوزونات منقوصة الأكسجين 357
6.4.4.2.4 تفاعلات أكسدة-إرجاع 359
7.4.4.2.4 تفاعل ستريكر 360
8.4.4.2.4 تشكل المركبات الملونة 361
9.4.4.2.4 تعديلات البروتين 363
10.4.4.2.4 تثبيط تفاعل *ميّار* 367
5.4.2.4 تفاعلات مع المركبات الهيدروكسيلية (O-غلوكوزيدات) 368
6.4.2.4 الاسترات 370
7.4.2.4 الايترات 371
8.4.2.4 انشطار الغليكولات 372
3.4 قليلات السكاريد 372
1.3.4 البنية والتسمية 372
2.3.4 الخصائص والتفاعلات 375
4.4 عديدات السكاريد 378
1.4.4 التصنيف، البنية 378
2.4.4 الهيئة 378
1.2.4.4 انبساط أو امتداد هيئات نوع الشريط 378
2.2.4.4 هيئة نمط-الحلزون المجوف 380
3.2.4.4 هيئة نمط المُجعدة 380

4.2.4.4 هيئة ذات مفصل-مُقلقل 381
5.2.4.4 هيئات الغليكانات غير المتجانسة 381
6.2.4.4 تآثر داخل السلسلة 381
3.4.4 الصفات المميزة/ الخصائص 383
1.3.4.4 ملاحظات عامة 383
2.3.4.4 عديد السكاريد الخطية التامة 384
3.3.4.4 عديد السكاريد المتفرعة 385
4.3.4.4 عديد السكاريد المتفرعة الخطية 385
5.3.4.4 عديد السكاريد ذات مجموعات الكربوكسيل 385
6.3.4.4 عديد السكاريد ذات مجموعات حمضية قوية 386
7.3.4.4 عديد السكاريد المعدلة 386
1.7.3.4.4 الاشتقاق بأبدال معتدلة 386
2.7.3.4.4 الاشتقاق بأبدال حمضية 386
4.4.4 عديد السكاريدات الفردية 386
1.4.4.4 الآغار 386
1.1.4.4.4 الحدوث/ العزل 386
2.1.4.4.4 البنية، الخصائص 386
3.1.4.4.4 الاستعمال 387
2.4.4.4 الألجينات 387
1.2.4.4.4 الحدوث/العزل 387
2.2.4.4.4 البنية، الخصائص 387
3.2.4.4.4 المشتقات 389
4.2.4.4.4 الاستعمال 389
3.4.4.4 الكاراجينات 389
1.3.4.4.4 الحدوث/العزل 389
2.3.4.4.4 البنية، الخصائص 389
3.3.4.4.4 الاستعمال 392
4.4.4.4 فورسلاران 392
1.4.4.4.4 الحدوث، العزل 392
2.4.4.4.4 البنية، والخصائص 392
3.4.4.4.4 الاستعمال 393
5.4.4.4 الصمغ العربي 393
1.5.4.4.4 الحدوث، العزل 393
2.5.4.4.4 البنية، الخصائص 393
3.5.4.4.4 الاستعمال 395
6.4.4.4 صمغ غاتي 395

1.6.4.4.4 الحدوث 395
2.6.4.4.4 البنية، الخصائص 395
3.6.4.4.4 الاستعمال 395
7.4.4.4 صمغ الكُثيراء 396
1.7.4.4.4 الحدوث 396
2.7.4.4.4 البنية، الخصائص 396
3.7.4.4.4 الاستعمال 396
8.4.4.4 صمغ الكارايا 397
1.8.4.4.4 الحدوث 397
2.8.4.4.4 البنية، الخصائص 397
3.8.4.4.4 الاستعمال 398
9.4.4.4 صمغ الغواران 398
1.9.4.4.4 الحدوث، العزل 398
2.9.4.4.4 البنية، الخصائص 398
3.9.4.4.4 الاستعمال 399
10.4.4.4 صمغ حبة الخرنوب 399
1.10.4.4.4 الحدوث، العزل 399
2.10.4.4.4 البنية، الخصائص 399
3.10.4.4.4 الاستعمال 399
11.4.4.4 دقيق التمر هندي 399
1.11.4.4.4 الحدوث، العزل 399
2.11.4.4.4 البنية، الخصائص 399
3.11.4.4.4 الاستعمال 400
12.4.4.4 أرابينو غالاكتان من الصنوبر 400
1.12.4.4.4 الحدوث، العزل 400
2.12.4.4.4 البنية، الخصائص 400
3.12.4.4.4 الاستعمال 401
13.4.4.4 البكتين 401
1.13.4.4.4 الحدوث، العزل 401
2.13.4.4.4 البنية، الخصائص 401
3.13.4.4.4 الاستعمال 402
14.4.4.4 النشا 403
1.14.4.4.4 الحدوث والعزل 403
2.14.4.4.4 بنية وخصائص حبيبات النشا 404
3.14.4.4.4 بنية وخصائص الأميلوز 411
4.14.4.4.4 بنية وخصائص أميلوبكتين 414

5.14.4.4.4 الاستعمال 415
6.14.4.4.4 النشا المقاوم 416
15.4.4.4 أنواع النشا المعدّلة 417
1.15.4.4.4 أنواع النشا المتضررة ميكانيكياً 417
2.15.4.4.4 أنواع النشا المنبثق 417
3.15.4.4.4 الدكسترينات 417
4.15.4.4.4 النشا المتهلّم مسبقاً 417
5.15.4.4.4 النشا المغلي – الرقيق 418
6.15.4.4.4 اتيرات النشا 418
7.15.4.4.4 استرات النشا 418
8.15.4.4.4 أنواع النشا المرتبطة عرضياً 419
9.15.4.4.4 أنواع النشا المؤكسدة 419
16.4.4.4 السلّولوز 420
1.16.4.4.4 الحدوث، العزل 420
2.16.4.4.4 البنية، الخصائص 420
3.16.4.4.4 الاستعمال 421
17.4.4.4 مشتقات السلولوز 421
1.17.4.4.4 ألكيل السلولوز، هيدروكسي ألكيل السلولوز 421
2.17.4.4.4 كربوكسي ميثيل سلولوز 423
18.4.4.4 هيميسيلولوزات 423
19.4.4.4 صمغ الزّانثان 423
1.19.4.4.4 الحدوث، العزل 423
2.19.4.4.4 البنية، الخصائص 424
3.19.4.4.4 الاستعمال 424
20.4.4.4 سكليروغلوكان: الغلوكان الصلب 425
1.20.4.4.4 الحدوث، العزل 425
2.20.4.4.4 البنية، الخصائص 425
3.20.4.4.4 الاستعمال 425
21.4.4.4 الدكستران 425
1.21.4.4.4 الحدوث 425
2.21.4.4.4 البنية، الخصائص 425
3.21.4.4.4 الاستعمال 426
22.4.4.4 اينولين وقليل الفركتوز 426
1.22.4.4.4 الحدوث 426
2.22.4.4.4 البنية 426
3.22.4.4.4 الاستعمال 426

23.4.4.4 عديد فينيل بيروليدون 426
1.23.4.4.4 البنية، الخصائص 426
2.23.4.4.4 الاستعمال 427
5.4.4 التدرك الإنزيمي لعديدات السكاريد 427
1.5.4.4 الأميلاز 427
1.1.5.4.4 α-أميلاز 427
2.1.5.4.4 β-أميلاز 427
3.1.5.4.4 غلوكان4,1-α-D-غلوكوزيداز (غلوكوأميلاز) 427
4.1.5.4.4 α-دكسترين إندو-6,1-α-غلوكوزيداز (بولولاناز) 428
2.5.4.4 الإنزيمات الحالّة للبكتين 428
3.5.4.4 إنزيمات سلّولاز/سلّولازات 429
4.5.4.4 إندو-3,1-(4)-β-غلوكاناز 429
5.5.4.4 إنزيمات هيمسيلولاز/هيميسيلولازات 429
6.4.4 تحليل عديدات السكاريد 430
1.6.4.4 عوامل الثخانة 430
2.6.4.4 الألياف الغذائية 430
5.4 المراجع 431

5. مركبات الرائحة 435
1.5 تمهيد 435
1.1.5 وصف المفهوم 435
2.1.5 تأثير مركبات الرائحة الطبيعية 435
3.1.5 قيمة العتبة 436
4.1.5 قيمة الرائحة 438
5.1.5 النكهات الرديئة، فساد الطعام 439
2.5 تحليل الرائحة 441
1.2.5 عزل مركبات الرائحة 441
1.1.2.5 التقطير، الاستخلاص 443
2.1.2.5 الاستخلاص بالغاز 445
3.1.2.5 التحليل بالفراغ الرأسي 445
2.2.5 مواضيع وثيقة الصلة بالنواحي الحسية 446
1.2.2.5 تحليل التخفيف لخلاصة الرائحة 447
2.2.2.5 الاستشراب الغازي بتقانة الفراغ الرأسي المدمجة مع مقياس الشم 448
3.2.5 الإغناء 450
4.2.5 البنية الكيميائية 452
5.2.5 التحليل الانتقائي التخايلي 452
6.2.5 التحليل الكمي، قيم الرائحة 454

1.6.2.5 التحليل بالتخفيف النظائري 454
2.6.2.5 قيم الرائحة 455
7.2.5 طراز الرائحة، تجارب الحذف 456
3.5 مركبات الرائحة الإفرادية 458
1.3.5 التفاعلات اللاإنزيمية 458
1.1.3.5 مركبات الكربونيل 459
2.1.3.5 البيرانون 459
3.1.3.5 مركبات الفورانون 460
4.1.3.5 التيولات، تيوالايترات، ثنائي وثلاثي السولفيدات 462
5.1.3.5 مركبات التيازول 467
6.1.3.5 مركبات البيرول والبيريدين 469
7.1.3.5 مركبات البيرازين 473
8.1.3.5 الأمينات 474
9.1.3.5 الفينولات 476
2.3.5 التفاعلات الإنزيمية 476
1.2.3.5 المركبات الكربونيلية، الكحولات 477
2.2.3.5 الهدروكربونيات، الاسترات 481
3.2.3.5 اللاكتونات 482
4.2.3.5 التربينات 485
5.2.3.5 مركبات الكبريت الطيارة 489
6.2.3.5 البيرازين 491
7.2.3.5 السكاتول وبارا الكريزول 492
4.5 التآثرات مع مكونات الطعام الأخرى 493
1.4.3 الشحميات 494
2.4.5 البروتينات، عديد السكاريد 495
5.5 المنكهات الطبيعية والتركيبية 498
1.5.5 المواد الأولية للرُوْح (إسانس) 498
1.1.5.5 الزيوت العطرية 499
2.1.5.5 الخلاصات، المُطْلَقَات 499
3.1.5.5 القُطارات 499
4.1.5.5 مركبات الرائحة الجرثومية 500
5.1.5.5 مركبات الرائحة الطبيعية الصنعية 500
6.1.5.5 مركبات الرائحة الصنعية 501
2.5.5 الرُوْح "الايسانسات" 501
3.5.5 مركبات الرائحة من الطلائع 501
4.5.5 ثبات مركبات الرائحة 502

5.5.5 تَمَحْفُظ مركبات الرائحة 504
6.5 العلاقة بين البنية والرائحة 504
1.6.5 المظاهر العامة 504
2.6.5 المركبات الكربونيلية 505
3.6.5 ألكيل البيرازين 506
7.5 المراجع 507

6. الفيتامينات 509
1.6 مقدمة 509
2.6 الفيتامينات الذوابة في الدهون 510
1.2.6 ريتنول (فيتامين A) 510
1.1.2.6 الدور البيولوجي 510
2.1.2.6 الاحتياجات، الحدوث 512
3.1.2.6 الثبات، التدرك 512
2.2.6 كالسيفيرول (فيتامين D) 512
1.2.2.6 الدور البيولوجي 512
2.2.2.6 الاحتياجات، الحدوث 513
3.2.2.6 الثبات، التدرك 514
3.2.6 α-توكوفيرول (فيتامين E) 514
1.3.2.6 الدور البيولوجي 514
2.3.2.6 الاحتياجات، الحدوث 514
3.3.2.6 الثبات، التدرك 515
4.2.6 فيتوميناديون (فيتامين K_1 فيللوكوينون) 515
1.4.2.6 الدور البيولوجي 515
2.4.2.6 الاحتياجات، الحدوث 516
3.4.2.6 الثبات، التدرك 516
3.6 الفيتامينات الذوابة في الماء 519
1.3.6 ثيامين (فيتامين B_1) 519
1.1.3.6 الدور البيولوجي 519
2.1.3.6 الاحتياجات، الحدوث 519
3.1.3.6 الثبات، التدرك 519
2.3.6 رايبوفلافين (فيتامين B2) 521
1.2.3.6 الدور البيولوجي 521
2.2.3.6 الاحتياجات، الحدوث 521
3.2.3.6 الثبات، التدرك 522
3.3.6 بيرودوكسين (بيرودوكسال، فيتامين B_6) 522
1.3.3.6 الدور البيولوجي 522

2.3.3.6 الاحتياجات، الحدوث 522
3.3.3.6 الثبات، التدرك 522
4.3.6 نيكوتيناميد (نياسين) 523
1.4.3.6 الدور البيولوجي 523
2.4.3.6 الاحتياجات، الحدوث 523
3.4.3.6 الثبات، التدرك 523
5.3.6 حمض بانتوثينيك 523
1.5.3.6 الدور البيولوجي 523
2.5.3.6 الاحتياجات، الحدوث 524
3.5.3.6 الثبات، التدرك 524
6.3.6 البيوتين 524
1.6.3.6 الدور البيولوجي 524
2.6.3.6 الاحتياجات، الحدوث 524
3.6.3.6 الثبات، التدرك 524
7.3.6 حمض فوليك 524
1.7.3.6 الدور البيولوجي 524
2.7.3.6 الاحتياجات، الحدوث 525
3.7.3.6 الثبات، التدرك 525
8.3.6 سيانوكوبلأمين (فيتامين B_{12}) 525
1.8.3.6 الدور البيولوجي 525
2.8.3.6 الاحتياجات، الحدوث 526
3.8.3.6 الثبات، التدرك 526
9.3.6 L-حمض الأسكوربيك (فيتامين C) 527
1.9.3.6 الدور البيولوجي 527
2.9.3.6 الاحتياجات، الحدوث 527
3.9.3.6 الثبات، التدرك 527
4.6 المراجع 530

7. المعادن 531
1.7 مقدمة 531
2.7 العناصر الرئيسية 534
1.2.7 الصوديوم 534
2.2.7 البوتاسيوم 534
3.2.7 المغنـــزيوم 534
4.2.7 الكالسيوم 534
5.2.7 الكلويد 535
6.2.7 الفوسفور 535

3.7 العناصر النادرة 535
1.3.7 ملاحظات عامة 535
2.3.7 العناصر النادرة الفردية 535
1.2.3.7 الحديد 535
2.2.3.7 النحاس 536
3.2.3.7 الزنك 536
4.2.3.7 المنغنيز 536
5.2.3.7 الكوبالت 537
6.2.3.7 الكروم 537
7.2.3.7 السيلينيوم 537
8.2.3.7 الموليبدينوم 537
9.2.3.7 النيكل 537
10.2.3.7 الفلور 537
11.2.3.7 اليود 538
3.3.7 العناصر فائقة الندرة 538
1.3.3.7 القصدير 538
2.3.3.7 الألمنيوم 538
3.3.3.7 البورون 539
4.3.3.7 السيليكون 539
5.3.3.7 الزرنيخ 539
4.7 المعادن وتصنيع الأغذية 539
5.7 المراجع 539

8. المضافات الغذائية 541
1.8 مقدمة 541
2.8 الفيتامينات 542
3.8 الحموض الأمينية 542
4.8 المعادن 543
5.8 مواد الرائحة 543
6.8 معززات النكهة 543
1.6.8 غلوتامات أحادية الصوديوم 543
2.6.8 ′5-نيوكليوتيدات 544
3.6.8 مالتول 544
4.6.8 المركبات ذات التأثير البارد 544
7.8 بدائل السكر 545
8.8 المحليات 545
1.8.8 الطعم الحلو: المتطلبات البنيوية 545

1.1.8.8 العلاقات البنيوية - الفعّالية في المركبات الحلوة 545
2.1.8.8 التآزر 548
2.8.8 سكرين 548
3.8.8 السيكلامات 548
4.8.8 مونيلين 549
5.8.8 توماتينات 551
6.8.8 كوركولين وميراكولين 552
7.8.8 مستخلص جيمنيما سيلفيستر 552
8.8.8 ستيفوسيد 553
9.8.8 فيللودولسين 553
10.8.8 غليسيريزين 553
11.8.8 ثنائي هيدروكالكونات 553
12.8.8 اليوريا والغوانيدين 554
1.12.8.8 سوسان 554
2.12.8.8 غوانيدداينات 554
13.8.8 الأكسيمات 555
14.8.8 مركبات ثنائي أوكسيد أوكساثيازينون 555
15.8.8 استرات ثنائيات الببتيد والأميدات 556
1.15.8.8 اسبارتام 556
2.15.8.8 الأسبارتام الرائع 558
3.15.8.8 أليتام 558
16.8.8 هيرناندولسين 558
9.8 ملونات الأغذية 562
10.8 الحموض 562
1.10.8 حمض الخل والحموض الدهنية الأخرى 563
2.10.8 حمض سكسينيك 563
3.10.8 بلا ماء حمض سكسينيك 563
4.10.8 حمض أديبيك 563
5.10.8 حمض فوماريك 563
6.10.8 حمض لاكتيك (حمض اللبن) 564
7.10.8 حمض ماليك 564
8.10.8 حمض طرطريك 564
9.10.8 حمض سيتريك (الليمون) 565
10.10.8 حمض الفوسفور 565
11.10.8 حمض كلور الماء وحمض الكبريت 565
12.10.8 حمض غلوكونيك وغلوكوز-δ-لاكتون 565

11.8 القلويات 566
12.8 العوامل المضادة للميكروبات 566
1.12.8 حمض بنـــزويك 566
2.12.8 استرات حمض باراهيدروكسي بنـــزويك 567
3.12.8 حمض سوربيك 568
4.12.8 حمض بروبيونيك 569
5.12.8 حمض الخل (أسيتيك) 570
6.12.8 الكبريتيت والسلفيت 570
7.12.8 داي اثيل (داي ميتيل) بيروكربونات 570
8.12.8 أكسيد الأتيلين، أكسيد بروبيلن 571
9.12.8 النتريت والنترات 572
10.12.8 المضادات الحيوية 572
11.12.8 ثنائي فينيل 572
12.12.8 أورثو-فينيلّ فينول 573
13.12.8 ثيابندازول 2-(4-ثيازوليل)بنـــزيميدازول 573
13.8 مضادات الأكسدة 573
14.8 العوامل الخالبة 573
15.8 عوامل النشاط – السطحي 574
1.15.8 المستحلبات 575
2.15.8 عمل المستحلبات 575
1.2.15.8 البنية والنشاط 575
2.2.15.8 تركيز المُذَيْلَة الحرج (CMC)، اعتدال البنية الأليف للمذيب 577
3.2.15.8 قيمة HLB 580
3.15.8 عوامل الاستحلاب الصنعية 581
1.3.15.8 أحادي، ثنائي أسيل غليسيريد ومشتقاهما 581
2.3.15.8 استرات السكر 582
3.3.15.8 استرات السوربيتان مع الحموض الدهنية 582
4.3.15.8 استرات السوربيتان متعدد اوكسي اثيلين 582
5.3.15.8 بولي غليسيرول-بولي ريسينولات (PGRP) 583
6.3.15.8 ستياريل-2-لاكتيلات 583
16.8 بدائل الدهون 583
1.16.8 الدهن المحاكي 584
1.1.16.8 البروتينات مجهرية الجسميات 584
2.1.16.8 الكربوهيدات 584
2.16.8 بدائل الدهون الصنعية 584
1.2.16.8 بولي استرات الكربوهيدرات 584

2.2.16.8 الدهون الخلفية 585
17.8 عوامل الثخانة، بانيات الهلام، مثبتات 585
18.8 المُرطِّبات 585
19.8 عوامل مضادة للتكتل 585
20.8 عوامل التبيض 585
21.8 عوامل الترويق 586
22.8 الغازات الطاردة والمحصنة 586
23.8 المراجع 586

9. تلوث الأغذية 589
1.9 ملاحظات عامة 589
2.9 العناصر الزهيدة السامة 590
1.2.9 الزرنيخ 590
2.2.9 الزئبق 591
3.2.9 الرصاص 591
4.2.9 الكادميوم 592
5.2.9 النيوكليدات المشعة 593
3.9 المركبات السامة من أصل جرثومي 593
1.3.9 التسمم الغذائي بالذيفانات البكتيرية 593
2.3.9 الذيفانات الفطرية 595
4.9 عوامل وقاية النبات (PPA) 599
1.4.9 ملاحظات عامة 599
2.4.9 العوامل النشيطة 604
1.2.4.9 مبيدات الحشرات 604
2.2.4.9 مبيدات الفطور 605
3.2.4.9 مبيدات الأعشاب 606
3.4.9 التحليل 608
4.4.9 متبقيات PPA وتقويم الاختطار 609
1.4.4.9 تجاوز الكمية العظمى المسموحة 609
2.4.4.9 تقويم الاختطار 610
3.4.4.9 مبيدات الآفات الطبيعية 612
5.9 الأدوية البيطرية ومضافات العلف 612
1.5.9 مقدمة 612
2.5.9 المضادات الحيوية 612
3.5.9 طاردات الديدان 613
4.5.9 كابح الأُكريّات 613
5.5.9 التحليل 613

6.9 عديدات الكلور ثنائيات الفينيل (PCBs) 613
7.9 المواد المؤذية من العمليات الحرارية 615
1.7.9 الهيدروكربونيات العطرية عديدة الحلقات (PAHs) 615
2.7.9 فوران 616
3.7.9 أكريلاميد 616
8.9 النترات، النتريت، نتروزوأمين 618
1.8.9 النترات، النتريت 618
2.8.9 نتروزوأمينات، نتروزوأميدات 618
9.9 عوامل التنظيف والمطهرات 622
10.9 ثنائي بنــزوديوكسين متعدد الكلور (PCDD) وثنائي بنــزوفوران (PCDF) 622
11.9 المراجع 624

10. الحليب ومشتقات الألبان 625
1.10 الحليب 625
1.1.10 الخواص الفيزيائية والفيزيائية – الكيميائية 625
2.1.10 التركيب 628
1.2.1.10 البروتينات 929
1.1.2.1.10 أجزاء الكازئين 630
2.1.2.1.10 تشكل المُذَيّلة 636
3.1.2.1.10 تشكل الهلامة 638
4.1.2.1.10 بروتينات المصالة 641
2.2.1.10 السكريات 641
3.2.1.10 الشحوم 644
4.2.1.10 الحموض العضوية 646
5.2.1.10 المعادن 647
6.2.1.10 الفيتامينات 647
7.2.1.10 الإنزيمات 648
1.7.2.1.10 البلازمين 649
2.7.2.1.10 اللاكتوبراكسيداز 649
3.1.10 تصنيع الحليب 650
1.3.1.10 التنقية 650
2.3.1.10 فصل القشدة 650
3.3.1.10 المعالجة الحرارية 650
4.3.1.10 التجنيس 651
5.3.1.10 التفاعلات أثناء التسخين 651
4.1.10 أنواع الحليب 654
2.10 منتجات الحليب ومشتقاته 655

1.2.10 منتجات الحليب المخمّر 655
1.1.2.10 الحليب الحامض 657
2.1.2.10 اللبن الرائب 657
3.1.2.10 الكفير والكُومِس 658
4.1.2.10 حليب التايت: حليب الحضن 658
2.2.10 القشدة 659
3.2.10 الزبدة 659
1.3.2.10 فصل القشدة ومعالجتها 660
2.3.2.10 المخض 661
3.3.2.10 التغليف 661
4.3.2.10 المنتجات المشتقة من الزبدة 662
4.2.10 الحليب المكثف 662
5.2.10 منتجات الحليب الجفيفة (المنـــزوعة الماء) 663
6.2.10 مبيضات القهوة 664
7.2.10 المثلجات (الآيس كريم) 665
8.2.10 الجبن 665
1.8.2.10 تشكيل الروب 666
2.8.2.10 الجبنة غير الناضجة 667
3.8.2.10 النضج 667
4.8.2.10 الجبن المطبوخ (المعالج) 673
5.8.2.10 الجبنة المقلدة 674
9.2.10 الكازئين والكازئينات والراسب التشاركي 674
10.2.10 منتجات المصالة 675
1.10.2.10 مسحوق المصالة 675
2.10.2.10 مسحوق المصالة المنـــزوع المعادن 676
3.10.2.10 مكثفات بروتين المصالة المنـــزوع السكر جزئياً 676
4.10.2.10 شرابات المصالة المحلمهة 677
10.2.10 اللاكتوز 677
12.2.10 الحليب مختزل الكولسترول ومنتجات الحليب 677
3.10 رائحة الحليب ومشتقاته 677
1.3.10 الحليب والقشدة 677
2.3.10 الحليب المكثف ومنتجات الحليب المجفف 678
3.3.10 منتجات الحليب الحامضة، اللبن الرائب 680
4.3.10 الزبدة 680
5.3.10 الجبن 680
6.3.10 عيوب الرائحة 683

4.10 المراجع 684

11. البيض **687**
1.11 تمهيد 687
2.11 البنية والخواص الفيزيائية والتركيب 687
1.2.11 ملخص عام 687
2.2.11 القشرة 689
3.2.11 الألبومين (بياض البيض) 689
1.3.2.11 البروتينات 690
1.1.3.2.11 ألبومين البيض (الآح) 690
2.1.3.2.11 كونالبومين (ترنسفرين البيض) 692
3.1.3.2.11 مخاطانـــي البيض 692
4.1.3.2.11 الليزوزيم (غلوبولين البيض G1) 692
5.1.3.2.11 غلوبولين البيض G2 وG3 693
6.1.3.2.11 أوفوموسين 693
7.1.3.2.11 فلافوبروتين (بروتين فلافيني) 693
8.1.3.2.11 مثبط البيض 693
9.1.3.2.11 الأفيدين 693
10.1.3.2.11 السيستاتين (مثبط الفيسين) 694
2.3.2.11 المكونات الأخرى 694
1.2.3.2.11 الشحميات 694
2.2.3.2.11 السكريات 694
3.2.3.2.11 المعادن 695
4.2.3.2.11 الفيتامينات 695
4.2.11 مح البيض 695
1.4.2.11 بروتينات الحبيبات 697
1.1.4.2.11 المحيات الشحمية 697
2.1.4.2.11 الفسفتين 697
2.4.2.11 بروتينات المصل 698
1.2.4.2.11 الليبوفيتيلينين 698
2.2.4.2.11 الليفيتين 699
3.4.2.11 الشحميات 699
4.4.2.11 المكونات (المقومات) الأخرى 700
1.4.4.2.11 السكريات 700
2.4.4.2.11 المعادن 700
3.4.4.2.11 الفيتامينات 700
4.4.4.2.11 مواد الرائحة 701

5.4.4.2.11 الملونات 701
3.11 تخزين البيض 701
4.11 منتجات البيض 702
1.4.11 ملخص عام 702
2.4.11 الخواص التقنية المهمة 702
1.2.4.11 التخثر الحراري 702
2.2.4.11 مقدرة الإرغاء (تشكيل الرغوة) 703
1.2.2.4.11 بياض البيض 703
2.2.2.4.11 مح البيض 703
3.2.4.11 أثر الاستحلاب 703
3.4.11 المنتجات المجففة 703
4.4.11 منتجات البيض المجمد 705
5.4.11 منتجات البيض السائل 706
5.11 المراجع 707

12. اللحم 709
1.12 مقدمة 709
2.12 بنية الأنسجة العضلية 710
1.2.12 العضلة الهيكلية 710
2.2.12 عضلة القلب 715
3.2.12 العضلة الملساء 715
3.12 نسيج العضلة: التركيب والوظيفة 715
1.3.12 نظرة عامة 715
2.3.12 البروتينات 716
1.2.3.12 بروتينات الجهاز القلوص ووظائفها 716
1.1.2.3.12 الميوزين 716
2.1.2.3.12 التيتين 717
3.1.2.3.12 الآكتين 717
4.1.2.3.12 تروبوميوزين وتروبونين 719
5.1.2.3.12 بروتينات الليفات العضلية الأخرى 719
6.1.2.3.12 التقلص والارتخاء 719
7.1.2.3.12 الاكتوميوزين 720
2.2.3.12 البروتينات الذائبة 721
1.2.2.3.12 الإنزيمات 721
2.2.2.3.12 الميوغلوبين 722
3.2.2.3.12 لون اللحم 725
4.2.2.3.12 المعالجة بالملح والاحميرار 726

3.2.3.12 البروتينات عديمة الذوبان 727
1.3.2.3.12 الكولاجين 728
2.3.2.3.12 ايلاستين 735
3.3.12 الأحماض الأمينية الحرة 736
4.3.12 الببتيدات 736
5.3.12 الأمينيات 736
6.3.12 مركبات الجوانيدين 737
7.3.12 مركبات الأمونيا الرباعية 737
8.3.12 البيورينـــز والبيريميدينـــز 738
9.3.12 الأحماض العضوية 739
10.3.12 السكريات 739
11.3.12 الفيتامينات 739
12.3.12 المعادن 739
4.12 تغيرات ما بعد الموت في العضلات 740
1.4.12 التيبس الرمي (التصلب الجيفي) 741
2.4.12 العيوب 742
3.4.12 تعتيق اللحم 743
5.12 قدرة اللحم على الاحتفاظ بالماء 744
6.12 أنواع اللحم، التخزين والتصنيع 746
1.6.12 الأنواع المختلفة للحم والمنتجات الثانوية 746
1.1.6.12 لحم البقر 746
2.1.6.12 لحم العجول (صغار البقر) 747
3.1.6.12 لحم الضأن والحمل 747
4.1.6.12 لحم الماعز 747
5.1.6.12 لحم الخنـــزير 747
6.1.6.12 لحم الخيل 747
7.1.6.12 لحم الدواجن 747
8.1.6.12 طيور الصيد "الطرائد" 747
9.1.6.12 أنواع لحوم مختلفة 748
10.1.6.12 الدم 749
11.1.6.12 منتجات الغدد 749
2.6.12 التخزين وعمليات الحفظ 750
1.2.6.12 التبريد 750
2.2.6.12 التجميد 751
3.2.6.12 التجفيف 752
4.2.6.12 الملح والتخليل بالتمليح 752

5.2.6.12 التدخين 753
6.2.6.12 التسخين 753
7.2.6.12 التغريض 753
7.12 منتجات اللحم 754
1.7.12 اللحم المعلب 754
2.7.12 لحم فخذ الخنـــزير، السجق، المعجون 754
1.2.7.12 لحم فخذ الخنـــزير، لحم خنـــزير مقدد 754
1.1.2.7.12 لحم خنـــزير نـــيء مدخن 754
2.1.2.7.12 لحم فخذ الخنـــزير المطبوخ 754
3.1.2.7.12 لحم الخنـــزير المقدد 755
2.2.7.12 السجق 755
1.2.2.7.12 السجق النيئة 756
2.2.2.7.12 السجق المطبوخة 757
3.2.2.7.12 السجق المغلية 757
3.2.7.12 معجون اللحم 758
1.3.2.7.12 المعجون 758
2.3.2.7.12 البين 758
3.7.12 مستخلصات اللحم والمنتجات المشابهة 758
1.3.7.12 مستخلص لحم بقر 758
2.3.7.12 مستخلص لحم الحوت 759
3.3.7.12 مستخلص لحم الدجاج 759
4.3.7.12 مستخلص الخميرة 759
5.3.7.12 البروتين النباتـــي المحلمه 760
8.12 الشوربة الجافة والصلصات الجافة 761
1.8.12 المكونات الرئيسية 761
2.8.12 الإنتاج 762
9.12 رائحة اللحم 764
1.9.12 مركبات المذاق 764
2.9.12 المركبات ذات الرائحة 764
3.9.12 معالجة النكهات 766
4.9.12 عيوب الرائحة 767
10.12 تحليل اللحم 768
1.10.12 اللحم 768
1.1.10.12 الأصل الحيواني 769
1.1.1.10.12 الرحلان الكهربائي 769
2.1.1.10.12 الأصل الجنسي للحم البقر 771

2.1.10.12 التفريق بين اللحم الطازج واللحم المجمّد 771
3.1.10.12 الأصبغة 771
4.1.10.12 المعالجة بمستحضرات إنزيمات البروتينيز 772
5.1.10.12 الستروِيدات الابتنائية 772
6.1.10.12 المضادات الحيوية 773
2.10.12 اللحم المصنع 773
1.2.10.12 المكونات الرئيسية 773
2.2.10.12 الماء المضاف 773
3.2.10.12 اللحم الطري (الهبرة) الخالي من النسيج الضام 774
1.3.2.10.12 بروتين النسيج الضام 774
2.3.2.10.12 البروتين المضاف 775
4.2.10.12 النتروزامينات 775
11.12 المراجع 775

13. الأسماك، الحيتان، القشريات والرخويات 779
1.13 الأسماك 779
1.1.13 مقدمة 779
2.1.13 السمك كغذاء 781
1.2.1.13 سمك البحر 783
1.1.2.1.13 القرش 783
2.1.2.1.13 الرّنكة 783
3.1.2.1.13 سمك القدّ 785
4.1.2.1.13 العقربيات 785
5.1.2.1.13 سمك شبه الفرخ 785
6.1.2.1.13 السمك المفلطح 786
2.2.1.13 أسماك المياه العذبة 786
1.2.2.1.13 الأنقليس 786
2.2.2.1.13 السلمون 786
3.1.13 الجلد وبنية النسج العضلي 786
4.1.13 التركيب 788
1.4.1.13 نظرة عامة 788
2.4.1.13 البروتينات 788
1.2.4.1.13 بروتينات الهيولى العضلية 788
2.2.4.1.13 البروتينات القلوصة 789
3.2.4.1.13 بروتين النسيج الضام 790
4.2.4.1.13 بروتينات المصل 790
3.4.1.13 مركبات نتروجينية أخرى 791

1.3.4.1.13 الأحماض الأمينية الحرة، الببتيدات 791
2.3.4.1.13 الأمينات، أكاسيد الأمينات 791
3.3.4.1.13 مركبات الغوانيدين 792
4.3.4.1.13 مركبات الأمونيوم الرباعية 792
5.3.4.1.13 البيورينات 792
6.3.4.1.13 اليوريا 792
4.4.1.13 الكربوهيدات 792
5.4.1.13 الدهون 792
6.4.1.13 الفيتامينات 793
7.4.1.13 المعادن 793
8.4.1.13 مواد الرائحة 793
9.4.1.13 المكونات الأخرى 795
5.1.13 التغييرات بعد الموت 795
6.1.13 تخزين وتصنيع الأسماك والمنتجات السمكية 796
1.6.1.13 ملاحظات عامة 796
2.6.1.13 التبريد والتجميد 797
3.6.1.13 التجفيف 799
4.6.1.13 التمليح 799
5.6.1.13 التدخين 800
6.6.1.13 منتجات السمك المنقع، المقلي والمطبوخ 801
7.6.1.13 سمك البلوق 801
8.6.1.13 الانشوفة 802
9.6.1.13 المنتجات السمكية المبسترة 802
10.6.1.13 المنتجات السمكية ذات فترات الصلاحية الطويلة 802
11.6.1.13 سوريمي، كامبوكو 802
12.6.1.13 البيض والحيوانات المنوية للسمك 803
1.12.6.1.13 الكافيار 803
2.12.6.1.13 بدائل الكافيار 803
3.12.6.1.13 الحيوانات المنوية للأسماك 803
13.6.1.13 بعض المنتجات السميكة 803
2.13 الحيتان 804
3.13 القشريات 804
1.3.13 الجمبري (الروبيان أو القريدس) 804
2.3.13 الكابوريا (السلطهون، سرطان) 805
3.3.13 سرطانات البحر (الكركند) 805
4.3.13 جراد البحر 805

4.13 الرخويات 806
1.4.13 الرخويات ذات المصراعين 806
2.4.13 القواقع 806
3.4.13 الأخطبوط، والسبيدج، والحبار 807
5.13 السلاحف 807
6.13 أفخاذ الضفادع 807
7.13 المراجع 807

14. الدهون والزيوت المأكولة 809
1.14 مقدمة 809
2.14 بيانات الإنتاج والاستهلاك 809
3.14 منشأ الدهون الفردية والزيوت 809
1.3.14 دهون الحيوان 809
1.1.3.14 دهن الحيوانات الداجنة 809
1.1.1.3.14 دهن البقر المأكول 812
2.1.1.3.14 دهن (وَدَك) الغنم 813
3.1.1.3.14 دهن الخنـــزير 813
4.1.1.3.14 دهن الوز 814
2.1.3.14 زيوت الحيوانات البحرية 814
1.2.1.3.14 زيت الحوت 815
2.2.1.3.14 زيت الفقمة 815
3.2.1.3.14 زيت الرنكة 815
2.3.14 الزيوت نباتية المنشأ 815
1.2.3.14 زيوت لب الفاكهة 815
1.1.2.3.14 زيت الزيتون 815
2.1.2.3.14 زيت النخيل 818
2.2.3.14 زيوت البذور 818
1.2.2.3.14 الإنتاج 818
2.2.2.3.14 الزيوت الغنية بحمض لوريك وميريستيك 819
3.2.2.3.14 الزيوت الغنية بحمض بالميتيك وستياريك 820
4.2.2.3.14 الزيوت الغنية بحمض بالميتيك 821
5.2.2.3.14 زيوت قليلة حمض بالميتيك وغنية بحمض أولييك ولينولييك 823
4.14 تصنيع الدهون والزيوت 826
1.4.14 التكرير 826
1.1.4.14 إزالة الليستين 827
2.1.4.14 إزالة الصموغ 827
3.1.4.14 إزالة الحموض الدهنية الحرة (إزالة الحموضة) 827

4.1.4.14 التبيض 828
5.1.4.14 إزالة الرائحة 829
6.1.4.14 ضبط جودة المنتج 829
2.4.14 الهدرجة 830
1.2.4.14 الملاحظات العامة 830
2.2.4.14 المحفزات 830
3.2.4.14 العملية 833
3.4.14 الأسترة البينية 833
4.4.14 التجزيء 834
5.4.14 المرغرين، التصنيع والخصائص 834
1.5.4.14 التركيب 835
2.5.4.14 التصنيع 836
3.5.4.14 ضروب المرغرين 836
6.4.14 مايونيز 836
7.4.14 مسحوق الدهن 836
8.4.14 دهون القلي العميق 837
5.14 التحليل 837
0.5.14 مجال التحليل 837
1.5.14 تعيين الدهون في الأغذية 837
2.5.14 تعيين هوية (استعراف) الدهون 838
1.2.5.14 القيم المميزة 838
2.2.5.14 التفاعلات اللونية 839
3.2.5.14 تركيب الحموض الدهنية وثلاثي أسيل غليسيرول 839
4.2.5.14 المكونات الصغرى 841
5.2.4.14 درجات الانصهار 842
6.2.4.14 القياس الكيميائي 843
3.5.14 كشف التغيرات خلال التصنيع والتخزين 843
1.3.5.14 التحلل الشحمي 843
2.3.5.14 التدهور التأكسدي 844
1.2.3.5.14 حالة الأكسدة 844
2.2.3.5.14 اختبار التنبؤ بالعمر التخزيني 845
3.3.5.14 الثبات الحراري 845
4.3.5.14 التكرير 846
6.14 المراجع 846

15. الحبوب ومنتجاتها 847
1.15 تقديم 847

1.1.15 مقدمة 847
2.1.15 الأصل 847
3.1.15 الإنتاج 848
4.1.15 التشريح والتركيب الكيميائي، مراجعة 849
5.1.15 الدور الخاص لتشكيل قمح - غلوتين 853
6.1.15 الداء البطنـــي 853
2.15 المكونات الإفرادية 853
1.2.15 البروتينات 854
1.1.2.15 الاختلافات في تركيب الحموض الأمينية 854
2.1.2.15 مراجعة لأجزاء أوسبورن في الحبوب 854
3.1.2.15 المكونات البروتينية في غلوتين القمح 856
1.3.1.2.15 مجموعة عالية الوزن الجزيئي (تحت وحدات غلوتينين عالية الوزن (HMW) 861
2.3.1.2.15 مجموعة الوزن الجزيئي المتوسط (ω5-غليادين، ω2,1-غليادين) 863
3.3.1.2.15 مجموعة الوزن الجزيئي المنخفض
(α-غليادينات، γ-غليادينات، تحت وحدات منخفضة الوزن الجزيئي للغلوتينين) 865
4.1.2.15 بنية غلوتين القمح 870
1.4.1.2.15 الروابط ثنائية الكبريت 870
2.4.1.2.15 مساهمة بروتينات الغلوتين في جودة الخبز 873
5.1.2.15 بورواندولينات 874
2.2.15 الإنزيمات 875
1.2.2.15 اميلازات 875
2.2.2.15 بروتينازات 876
3.2.2.15 ليبازات 876
4.2.2.15 فايتاز 876
5.2.2.15 ليبوأوكسيجينازات 877
6.2.2.15 بيروكسيداز، كاتالاز 878
7.2.2.15 غلوتاثيون ديهايدروجيناز 878
8.2.2.15 بولي فينول أوكسيدازات 879
9.2.2.15 اسكوربيك أسيد أوكسيداز 880
10.2.2.15 أرابينوكزيلان هيدروليازات 880
3.2.15 مركبات النتروجين الأخرى 880
4.2.15 الكربوهيدرات 882
1.4.2.15 النشا 882
2.4.2.15 عديدات السكريد غير النشا 883
1.2.4.2.15 بنتوزانات 883
2.2.4.2.15 β-غلوكان 885

3.2.4.2.15 غلوكوفركتانات 885
3.4.2.15 السكريات 885
5.2.15 الشحوم 885
3.15 طحن الحبوب 888
1.3.15 القمح والشيلم 888
1.1.3.15 التخزين 889
2.1.3.15 الطحن 890
3.1.3.15 نواتج الطحن 891
2.3.15 الحبوب الأخرى 893
1.2.3.15 الذرة الصفراء 893
2.2.3.15 الحبوب ذات القشرة 893
1.2.2.3.15 الرز 893
2.2.2.3.15 الشيلم 894
3.2.2.3.15 الشعير 894
4.15 منتجات الخَبْز 894
1.4.15 المواد الأولية 894
1.1.4.15 دقيق القمح 895
1.1.1.4.15 التحليل الكيميائي 895
2.1.1.4.15 التحاليل الفيزيائية 897
3.1.1.4.15 اختبارات الخبز 899
2.1.4.15 دقيق الشيلم 899
3.1.4.15 التخزين 900
4.1.4.15 تأثيرات المضافات/المكونات الصغرى على خصائص الخبز لدقيق القمح 900
1.4.1.4.15 حمض اسكوربيك 901
2.4.1.4.15 البرومات، أزوديكاربوناميد 904
3.4.1.4.15 ليبوأوكسيجيناز 904
4.4.1.4.15 السيستئين 905
5.4.1.4.15 بروتينازات (البيتيدازات) 906
6.4.1.4.15 الملح 907
7.4.1.4.15 عوامل الاستحلاب، الشورتيننغ (السمنة) 907
8.4.1.4.15 α-أميلاز 907
9.4.1.4.15 الحليب ومنتجات الصويا 908
5.1.4.15 تأثير المضافات على الخصائص الخبزية لدقيق الشيلم 908
1.5.1.4.15 الدقيق مسبق التهلم 909
2.5.1.4.15 الحموض 909
6.1.4.15 عوامل رفع العجينة 909

1.6.1.4.15 الخميرة 909
2.6.1.4.15 عوامل الرفع الكيميائية 909
2.4.15 تحضير العجينة 910
1.2.4.15 إضافة الخميرة إلى عجينة القمح 910
1.1.2.4.15 الإضافة المباشرة 910
2.1.2.4.15 الإضافة غير المباشرة 910
2.2.4.15 تكوين العجينة الحامضية 910
3.2.4.15 العجن 912
4.2.4.15 الاختمار 913
5.2.4.15 الأحداث الداخلة في تكوين العجينة وتقويتها 915
1.5.2.4.15 تكوين العجينة 915
2.5.2.4.15 تقوية العجينة 918
3.4.15 عملية الخبز 920
1.3.4.15 الشروظ 920
2.3.4.15 التغيرات الكيميائية والفيزيائية - تشكيل اللب 921
3.3.4.15 الرائحة 923
1.3.3.4.15 قشرة الخبز الأبيض 923
2.3.3.4.15 لب الخبز الأبيض 925
3.3.3.4.15 قشرة خبز الشيلم 928
4.4.15 التغيرات خلال التخزين 928
5.4.15 أنواع الخبز 930
6.4.15 منتجات المخابز الناعمة 931
5.15 منتجات الباستا 931
1.5.15 المواد الأولية 931
2.5.15 المضافات 931
3.5.15 الإنتاج 932
6.15 المراجع 932

16. البقول **937**
1.16 مقدمة 937
2.16 المكونات الفردية 937
1.2.16 البروتينات 937
1.1.2.16 غلوبيولينات 937
2.1.2.16 المؤرجات (المثيرات للحساسية) 943
2.2.16 الإنزيمات 946
3.2.16 مثبطات البروتيناز والأميلاز 946
1.3.2.16 الحدوث والخصائص 946

2.3.2.16 البنية 948
3.3.2.16 الوظيفة الفيزيولوجية 949
4.3.2.16 تأثيرها على إنزيمات الإنسان 950
5.3.2.16 التعطيل 950
6.3.2.16 مثبطات الأميلاز 951
7.3.2.16 الاستنتاج 952
4.2.16 لاكتينات 952
5.2.16 الكربوهيدرات 953
6.2.16 الغلاكوزيدات السيانيدية 954
7.2.16 الشحوم 956
8.2.16 الفيتامينات والمعادن 956
9.2.16 الاستروجينات النباتية 956
10.2.16 السابونينات 957
11.2.16 المكونات الأخرى 958
3.16 التصنيع 959
1.3.16 فول الصويا والفول السوداني 959
1.1.3.16 عيوب الرائحة 959
2.1.3.16 المنتجات الفردية 960
1.2.1.3.16 بروتينات الصويا 960
2.2.1.3.16 حليب الصويا 961
3.2.1.3.16 توفو 961
4.2.1.3.16 صلصة الصويا 961
5.2.1.3.16 ميزو 963
6.2.1.3.16 ناتو 963
7.2.1.3.16 سوفو 963
2.3.16 البازلاء والفول 963
4.16 المراجع 964

17. الخضار ومنتجاتها 967
1.17 الخضار 967
1.1.17 مقدمة 967
2.1.17 التركيب 967
1.2.1.17 مركبات النتروجين 967
1.1.2.1.17 البروتينات 967
2.1.2.1.17 الحموض الأمينية الحرة 978
3.1.2.1.17 الأمينات 981
2.2.1.17 السكريات 981

1.2.2.1.17 أحادي – وقليل السكاريد، السكريات الكحولية 981
2.2.2.1.17 عديد السكاريد 981
3.2.1.17 الشحميات 984
4.2.1.17 الحموض العضوية 985
5.2.1.17 المركبات الفينولية 985
6.2.1.17 مواد الرائحة 986
1.2.6.1.17 الفطور (4) 986
2.6.2.1.17 البطاطا (23) 987
3.6.2.1.17 درنات الكرفس (24) 987
4.6.2.1.17 الفجل (27) 987
5.6.2.1.17 الشمندر الأحمر (28) 989
6.6.2.1.17 الثوم (33) والبصل (34) 989
7.6.2.1.17 قُرة العين (39) 991
8.6.2.1.17 الملفوف الأبيض والملفوف الأحمر وملفوف بروكسل (48, 49, 52) 991
9.6.2.1.17 السبانخ (51) 991
10.6.2.1.17 الأرضي شوكي (55) 992
11.6.2.1.17 القرنبيط (56)، والبروكولي (57) 992
12.6.2.1.17 البازلاء الخضراء (60) 992
13.6.2.1.17 الخيار (64) 992
14.6.2.1.17 البندورة (66) 992
7.2.1.17 الفيتامينات 993
8.2.1.17 المعادن 994
9.2.1.17 المقومات الأخرى 994
1.9.2.1.17 الكلوروفيل (اليخضور) 994
2.9.2.1.17 البيتالينات 997
3.9.2.1.17 المواد المحدثة للدرق 999
4.9.2.1.17 أشباه القلويات الستيرودية 999
3.1.17 التخزين 1000
2.17 منتجات الخضار 1000
1.2.17 الخضار الجفيفة (المنـــزوع منها الماء) 1001
2.2.17 الخضار المعلبة 1002
3.2.17 الخضار المجمدة 1002
4.2.17 الخضار المخللة 1004
1.4.2.17 الخيار المخلل (مخلل الملح والشبت) 1004
2.4.2.17 الخضار الأخرى 1004
3.4.2.17 «ساوركروت» مخلل الملفوف الألماني 1004

4.4.2.17 زيتون المائدة 1005
5.4.2.17 المعالجات الخاطئة للمخللات 1006
5.2.17 الخضار المخللة بالخل 1007
6.2.17 تخزين الخضار في ماء الملح 1007
7.2.17 عصير الخضار 1007
8.2.17 معجون الخضار 1007
9.2.17 مساحيق الخضار 1008
3.17 المراجع 1008

18. الفواكه ومنتجاتها 1009
1.18 الفواكه 1009
1.1.18 مقدمة 1009
2.1.18 التركيب 1009
1.2.1.18 المركبات المحتوية على النتروجين 1009
1.1.2.1.18 البروتينات والإنزيمات 1009
2.1.2.1.18 الحموض الأمينية الحرة 1012
3.1.2.1.18 الأمينات 1018
2.2.1.18 السكريات 1021
1.2.2.1.18 أحادي السكاريد 1021
2.2.2.1.18 قليلات السكاريد 1021
3.2.2.1.18 سكريات كحولية 1022
4.2.2.1.18 عديد السكاريد 1022
3.2.1.18 الشحميات 1022
1.3.2.1.18 شحميات أنسجة في الفاكهة (عدا أشباه الكاروتين وأشباه ثلاثي تربين) 1022
2.3.2.1.18 أشباه الكاروتين 1022
3.3.2.1.18 أشباه التري تربين 1024
4.3.2.1.18 شمع الفاكهة 1025
4.2.1.18 الحموض العضوية 1025
5.2.1.18 المركبات الفينولية 1028
1.5.2.1.18 حموض هدروكسي سيناميك وحموض هدروكسي كيومارين هدروكسي بنـــزويك 1029
2.5.2.1.18 فلافان -3-أول (كاتشين) وفلافان-3-4-ديول، وطليعة أنثوسيانيدين (عوامل الدبغ المتكثفة) 1036
3.5.2.1.18 الأنثوسيانيدين 1037
4.5.2.1.18 الفلافانون 1042
5.5.2.1.18 الفلافون والفلافونول 1045
6.5.2.1.18 الليغنانات 1046
7.5.2.1.18 التخليق البيولوجي لشبيه الفلافون (الفلانونويد) 1046
8.5.2.1.18 الأهمية التقانية للمركبات الفينولية 1047

6.2.1.18 مركبات الرائحة 1048
1.6.2.1.18 الموز 1048
2.6.2.1.18 العنب 1049
3.6.2.1.18 الحمضيات 1050
4.6.2.1.18 التفاح والكمثرى 1051
5.6.2.1.18 توت العليق (العنبية) 1052
6.6.2.1.18 المشمش 1052
7.6.2.1.18 الدراق 1052
8.6.2.1.18 ثمرة الآلام 1052
9.6.2.1.18 الفريز 1053
10.6.2.1.18 الأناناس 1054
11.6.2.1.18 الكرز والخوخ 1054
12.6.2.1.18 لاليتشية 1055
7.2.1.18 الفيتامينات 1055
8.2.1.18 المعادن 1057
3.1.18 التغيرات الكيميائية إبّان نضج الفاكهة 1057
1.3.1.18 تغيرات سرعة التنفس 1057
2.3.1.18 تغيرات المسارات الاستقلابية 1059
3.3.1.18 تغيرات المكونات الفردية 1059
1.3.3.1.18 السكريات 1059
2.3.3.1.18 البروتينات والإنزيمات 1060
3.3.3.1.18 الشحميات 1060
4.3.3.1.18 الحموض 1061
5.3.3.1.18 الأصبغة 1061
6.3.3.1.18 مركبات الرائحة 1061
4.1.18 النضج كما تؤثر فيه العوامل الكيميائية 1061
1.4.1.18 الايثيلين 1061
2.4.1.18 العوامل المضادة للتشيخ 1064
1.2.4.1.18 عديدات الأمين (البولي أمينات) 1064
2.2.4.1.18 1-ميثيل حلقي البروبين (MCP) 1064
5.1.18 تخزين الفواكه 1064
1.5.1.18 التخزين في المبرد 1064
2.5.1.18 التخزين في الجو المحكوم/ المعدّل 1064
2.2.18 الفواكه المعلبة 1065
3.2.18 الفواكه العميقة التجميد 1065
2.2.18 الفواكه المعلبة 1066

3.2.18 الفواكه العميقة التجميد 1067
4.2.18 فواكه "الروم" والفواكه في قطر السكر، إلخ 1067
5.2.18 لب الفاكهة وروبتها 1067
6.2.18 المرملاد والمربـــي والهلامات 1068
1.6.2.18 المربيات 1068
2.6.2.18 المُربـــى 1068
3.6.2.18 الهلامات 1068
7.2.18 صلصة الخوخ (جبنة دامسون) 1069
8.2.18 عصير الفاكهة 1069
1.8.2.18 تحضير الفاكهة 1070
2.8.2.18 استخلاص العصير 1070
3.8.2.18 معالجة العصير 1070
4.8.2.18 الحفظ 1071
5.8.2.18 المنتجات الجانبية 1071
9.2.18 رحيق الفاكهة 1071
10.2.18 مركزات (مكثفات) عصير الفاكهة 1072
1.10.2.18 التبخير 1072
2.10.2.18 التركيز بالتجميد 1072
3.10.2.18 الترشيح عبر الغشاء 1073
11.2.18 قطر الفاكهة 1073
12.2.18 مساحيق الفاكهة 1073
3.18 المشروبات الخالية من الكحول........ 1073
1.3.18 مشروبات عصير الفواكه 1073
2.3.18 شراب الليمون (الليمونادة)، المشروبات الباردة والساخنة 1074
3.3.18 المشروبات التـــي تحتوي على كافئين 1074
4.3.18 المشروبات الفوارة الأخرى 1074
4.18 التحليل 1074
1.4.18 المكونات المختلفة 1074
2.4.18 أنواع المكونات النوعية 1076
3.4.18 نسب وفرة النظائر 1076
5.18 المراجع 1078
19. السكريات والسكريات الكحولية والعسل 1081
1.19 السكريات والسكريات الكحولية ومنتجات السكر 1081
1.1.19 مقدمة 1081
2.1.19 الخواص التصنيعية 1081
3.1.19 الخواص التغذوية/الفيزيولوجية 1086

1.3.1.19 الاستقلاب 1086
2.3.1.19 منسب (دليل) سكر الدم 1087
3.3.1.19 الغذاء الوظيفي 1087
4.1.19 السكريات إفرادياً والسكريات الكحولية 1087
1.4.1.19 السكروز (سكر الشمندر، سكر القصب) 1087
1.1.4.1.19 تمهيد عام 1087
2.1.4.1.19 إنتاج سكر الشمندر 1089
3.1.4.1.19 إنتاج سكر القصب 1093
4.1.4.1.19 المصادر الأخرى لإنتاج السكروز 1094
5.1.4.1.19 الرزم والتخزين 1094
6.1.4.1.19 أنماط السكر 1094
7.1.4.1.19 تركيب بعض أنماط السكر 1095
8.1.4.1.19 دبس السكر 1095
2.4.1.19 السكريات الناتجة من السكروز 1095
3.4.1.19 نواتج تدرك النشا 1096
1.3.4.1.19 تمهيد عام 1096
2.3.4.1.19 شراب النشا (شراب الغلوكوز أو المالتوز) 1097
3.3.4.1.19 شراب النشا المجفف (شراب الغلوكوز المجفف) 1098
4.3.4.1.19 الغلوكوز (دكستروز) 1098
5.3.4.1.19 شراب الغلوكوز والفركتوز (شراب الذرة الغني بالفركتوز، HFCS) 1099
6.3.4.1.19 مشتقات شراب النشا 1099
7.3.4.1.19 عديد الدكستروز 1099
4.4.1.19 سكر الحليب (اللاكتوز) والمنتجات المشتقة منه 1099
1.4.4.1.19 سكر الحليب 1099
2.4.4.1.19 منتجات اللاكتوز 1100
5.4.1.19 سكر الفاكهة (الفركتوز) 1100
6.4.1.19 السوربوز المياسِر والسكريات المياسرة الأخرى 1100
7.4.1.19 السكريات الكحولية (عديدات الكحول) 1100
1.7.4.1.19 الإيزومالتول (بالاتينيت) 1101
2.7.4.1.19 السوربيتول 1101
3.7.4.1.19 الزيليتول 1101
4.7.4.1.19 المانيتول 1101
5.1.19 الحلوى 1102
1.5.1.19 تمهيد عام 1102
2.5.1.19 الكراميل الصلب (البونبونات) 1102

3.5.1.19 الكراميل اللِّين (التّوفي) 1102
4.5.1.19 الفُندان 1103
5.5.1.19 الحلوى الرغوية 1103
6.5.1.19 الهلام والعلكة والحلوى الجيلاتينية 1103
7.5.1.19 الأقراص 1103
8.5.1.19 الملبسات 1104
9.5.1.19 المرزبانيّة 1104
10.5.1.19 البرسيبان 1104
11.5.1.19 حشوات الحلوى الخام الأخرى 1104
12.5.1.19 حشوات النوغا 1104
13.5.1.19 الكروكوانت 1105
14.5.1.19 عرق السوس ومنتجاته 1105
15.5.1.19 علكة المضغ 1105
16.5.1.19 مساحيق الليموناضة الفوارة 1106
2.19 العسل والعسل الصناعي 1106
1.2.19 العسل 1106
1.1.2.19 تمهيد 1106
2.1.2.19 الإنتاج والأنماط 1107
3.1.2.19 التصنيع 1108
4.1.2.19 الخواص الفيزيائية 1108
5.1.2.19 التركيب 1109
1.5.1.2.19 الماء 1109
2.5.1.2.19 السكريات 1110
3.5.1.2.19 الإنزيمات 1110
4.5.1.2.19 البروتينات 1113
5.5.1.2.19 الحموض الأمينية 1113
6.5.1.2.19 الحموض 1114
7.5.1.2.19 مواد الرائحة 1114
8.5.1.2.19 الأصبغة 1114
9.5.1.2.19 المكونات السامة 1115
6.1.2.19 التخزين 1115
7.1.2.19 الاستعمال 1116
2.2.19 العسل الاصطناعي 1116

1.2.2.19 تمهيد 1116
2.2.2.19 الإنتاج 1116
3.2.2.19 التركيب 1116
4.2.2.19 الاستعمال 1117
3.19 المراجع 1117

20. المشروبات الكحولية 1119
1.20 البيرة أو الجعة 1120
1.1.20 مقدمة 1120
2.1.20 المواد الأولية 1120
1.2.1.20 الشعير 1120
2.2.1.20 المواد الأولية المحتوية على السكر مع المواد النشوية الأخرى 1120
1.2.2.1.20 مولت القمح 1120
2.2.2.1.20 المساندات 1120
3.2.2.1.20 الأشربة ومساحيق المستخلصات 1121
4.2.2.1.20 مستخلصات المولت، مركزات النقيع 1121
5.2.2.1.20 تخمير السكريات 1122
3.2.1.20 حشيشة الدينار 1122
1.3.2.1.30 الخطوط العامة 1122
2.3.2.1.20 التركيب 1122
3.3.2.1.20 إجراءات التصنيع 1125
4.2.1.20 ماء التخمير 1125
5.2.1.20 خمائر التخمير 1126
3.1.20 تحضير المولت (مستنبت الحبوب) 1126
1.3.1.20 النقيع 1126
2.3.1.20 الإنبات 1126
3.3.1.20 التجفيف التنوري 1127
4.3.1.20 العمليات المستمرة 1127
5.3.1.20 المولت الخاص 1127
4.1.20 تحضير النقيع 1127
1.4.1.20 المولت المطحون 1128
2.4.1.20 استخلاص المولت 1128
3.4.1.20 الترشيح 1129
4.4.1.20 غلي النقيع مع حشيشة الدينار 1129
5.4.1.20 العمليات المستمرة 1129
5.1.20 الاختمار 1129

1.5.1.20 الاختمار القاعي 1129
2.5.1.20 الاختمار القمي 1130
3.5.1.20 العمليات المستمرة، الطريق السريعة 1130
6.1.20 التعبئة 1130
7.1.20 التركيب 1130
1.7.1.20 الإيثانول 1130
2.7.1.20 المستخلص أو الخلاصة 1131
3.7.1.20 الحموض 1131
4.7.1.20 مركبات النتروجين 1131
5.7.1.20 الكربوهيدرات 1131
6.7.1.20 المعادن 1131
7.7.1.20 الفيتامينات 1132
8.7.1.20 مكونات الرائحة 1132
9.7.1.20 بانيات الرغوى 1132
8.1.20 أنواع الجعة أو البيرة 1133
1.8.1.20 جعة الاختمار القمي 1133
2.8.1.20 الجعة الناتجة بالاختمار القاعي 1133
3.8.1.20 جعة الحمية 1134
4.8.1.20 الجمعة الخالية من الكحول 1134
5.8.1.20 جعة التصدير 1135
9.1.20 نكهة الجعة وعيوبها 1135
2.20 النبيذ 1136
1.2.20 المقدمة 1136
2.2.20 طرز العنب 1137
3.2.20 عنب العصير 1141
1.3.2.20 النمو والحصاد 1141
2.3.2.20 إنتاج العصير الفطير والمعالجة 1143
3.3.2.20 تركيب العصير 1145
1.3.3.2.20 الكربوهيدرات 1146
2.3.3.2.20 الحموض 1146
3.3.3.2.20 مركبات النتروجين 1146
4.3.3.2.20 الشحوم 1146
5.3.3.2.20 مركبات الفينول 1146
6.3.3.2.20 المعادن 1147
7.3.3.2.20 مواد الرائحة 1147
4.2.20 الاختمار 1147

5.2.20 عمليات القبو بعد الاختمار، التخزين 1148
1.5.2.20 الترويق، التخزين والتعتيق 1148
2.5.2.20 المعالجة بالكبريت 1149
3.5.2.20 التصفية والتثبيت 1149
4.5.2.20 التحسين 1150
6.2.20 التركيب 1150
1.6.2.20 المستخلص 1151
2.6.2.20 الكربوهيدرات 1151
3.6.2.20 ايثانول 1151
4.6.2.20 الكحولات الأخرى 1151
5.6.2.20 الحموض 1152
6.6.2.20 مركبات الفينول 1152
7.6.2.20 مركبات النتروجين 1153
8.6.2.20 المعادن 1154
9.6.2.20 مواد الرائحة 1154
7.2.20 الفساد 1158
8.2.20 نبيذ حلو مسكر (لوكير) 1160
9.2.20 النبيذ الفوار 1160
1.9.2.20 الاختمار في الزجاجات (طريقة شامبانيا) 1161
2.9.2.20 عملية الاختمار في الخزان 1161
3.9.2.20 عملية الكربنة 1161
4.9.2.20 الأنواع المختلفة للنبيذ الفوار 1162
10.2.20 المشروبات الشبيهة بالنبيذ 1162
1.10.2.20 نبيذ الفاكهة 1162
2.10.2.20 نبيذ المولت (الميد) 1163
3.10.2.20 المنتجات الأخرى 1163
11.2.20 المشروبات المحتوية على النبيذ 1163
1.11.2.20 الفيرموت 1163
2.11.2.20 النبيذ العطري 1163
3.20 الكحوليات (الأرواح) 1163
1.3.20 المقدمة 1163
2.3.20 ليكر (الشراب الكحولي المقطر) 1164
1.2.3.20 الإنتاج 1164
2.2.3.20 إنتاج الكحول 1165
3.2.3.20 ليكر من النبيذ، والفاكهة، والحبوب وقصب السكر 1165
1.3.2.3.20 نبيذ الليكر (البراندي) 1166

2.3.2.3.20 ليكر الفاكهة (براندي الفاكهة) 1166
3.3.2.3.20 ليكر جينتيان "الجَنطَيانا" 1167
4.3.2.3.20 جونيبير ليكر (العرعر) (براندي) وجِن 1167
5.3.2.3.20 الرم 1167
6.3.2.3.20 أراك (العرق) 1168
7.3.2.3.20 ليكر من الحبوب 1168
4.2.3.20 المشروبات الكحولية المتنوعة 1170
3.3.20 لوكير (كورديال) 1171
1.3.3.20 لوكير من نسغ الفاكهة 1171
2.3.3.20 لوكير رائحة الفاكهة 1171
3.3.3.20 أنواع لوكير الأخرى 1171
4.3.20 خلاصات البنش 1171
5.3.20 خلائط المشروبات 1172
4.20 المراجع 1172

21. البن/القهوة والشاي والكاكاو 1175
1.21 القهوة وبدائلها 1175
1.1.21 المقدمة 1175
2.1.21 البن الأخضر 1176
1.2.1.21 القطاف والتصنيع 1176
2.2.1.21 أنواع البن الأخضر 1177
3.2.1.21 تركيب البن الأخضر 1178
3.1.21 البن المحمص 1178
1.3.1.21 التحميص 1178
2.3.1.21 التخزين والتعبئة 1179
3.3.1.21 تركيب البن المحمص 1180
1.3.3.1.21 البروتينات 1180
2.3.3.1.21 السكريات 1180
3.3.3.1.21 الشحميات 1181
4.3.3.1.21 الحموض 1182
5.3.3.1.21 الكافئين 1182
6.3.3.1.21 تريغونلين وحمض النيكوتينك 1183
7.3.3.1.21 مواد الرائحة 1183
8.3.3.1.21 المعادن 1186
9.3.3.1.21 مكونات أخرى 1186
4.3.1.21 مشروب القهوة 1187
4.1.21 منتجات القهوة 1189

1.4.1.21 القهوة الفورية/سريعة التحضير 1189
2.4.1.21 القهوة المنـــزوعة الكافئين 1190
3.4.1.21 القهوة المعالجة 1190
5.1.21 بدائل القهوة ومضافاتها 1191
1.5.1.21 مقدمة 1191
2.5.1.21 تصنيع المواد الخام 1191
3.5.1.21 المنتجات الفردية 1191
1.3.5.1.21 قهوة الشعير 1191
2.3.5.1.21 قهوة المالت 1192
3.3.5.1.21 قهوة الهندباء 1192
4.3.5.1.21 قهوة التين 1192
5.3.5.1.21 قهوة ثمار البلوط 1192
6.3.5.1.21 المنتجات الأخرى 1192
2.21 الشاي والمنتجات الشبيهة بالشاي 1192
1.2.21 تمهيد 1192
2.2.21 الشاي الأسود 1193
3.2.21 الشاي الأخضر 1194
4.2.21 درجات الشاي 1194
5.2.21 التركيب 1195
1.5.2.21 المركبات الفينولية (قارن 5.2.1.18) 1196
2.5.2.21 الإنزيمات 1196
3.5.2.21 الحموض الأمينية 1197
4.5.2.21 الكافئين 1197
5.5.2.21 السكريات 1198
6.5.2.21 الشحميات 1198
7.5.2.21 الأصبغة (الكلوروفيل وأشباه الكاروتين) 1199
8.5.2.21 مواد الرائحة 1199
9.5.2.21 المعادن 1200
6.2.21 التفاعلات المتضمنة في تصنيع الشاي 1200
7.2.21 التعبئة والتخزين والتخمير 1202
8.2.21 المتة (شاي الباراغوي) 1202
9.2.21 منتجات من جوز الكولا 1202
3.21 الكاكاو والشوكولا 1203
1.3.21 مقدمة 1203
2.3.21 الكاكاو 1204
1.2.3.21 معلومات عامة 1204

2.2.3.21 الجني والتصنيع 1205
3.2.3.21 التركيب 1206
1.3.2.3.21 البروتينات والحموض الأمينية 1206
2.3.2.3.21 الثيوبرومين والكافئين 1207
3.3.2.3.21 الشحميات 1207
4.3.2.3.21 السكريات 1207
5.3.2.3.21 المركبات الفينولية 1208
6.3.2.3.21 الحموض العضوية 1209
7.3.2.3.21 المركبات الطيارة ومواد النكهة 1209
4.2.3.21 التفاعلات أثناء التخمر والتجفيف 1211
5.2.3.21 إنتاج شراب الكاكاو 1212
6.2.3.21 إنتاج شراب الكاكاو مع قابلية تبعثر محسنة 1212
7.2.3.21 إنتاج مسحوق الكاكاو بعصر كتلة الكاكاو 1213
3.3.21 الشوكولا 1213
1.3.3.21 مقدمة 1213
2.3.3.21 إنتاج الشوكولا 1214
1.2.3.3.21 المزج 1214
2.2.3.3.21 التصفية 1214
3.2.3.3.21 النضج 1214
4.2.3.3.21 القولبة والتقسية 1215
3.3.3.21 أنواع الشوكولا 1215
4.3.21 تخزين منتجات الكاكاو 1216
4.21 المراجع 1217

22. التوابل (الأفاوية) والملح والخل 1219
1.22 التوابل 1219
1.1.22 التركيب 1221
1.1.1.22 مكونات الزيوت العطرية 1221
2.1.1.22 مواد الرائحة 1224
1.2.1.1.22 الفلفل 1224
2.2.1.1.22 الفانيليا 1225
3.2.1.1.22 الشبت أو الشمار 1225
4.2.1.1.22 الحلبة 1226
5.2.1.1.22 الزعفران 1226
6.2.1.1.22 الخردل وفجل الخيل 1227
7.2.1.1.22 الزنجبيل 1227
8.2.1.1.22 الحبق (الريحان) 1228

9.2.1.1.22 البقدونس 1229
3.1.1.22 المواد ذات المذاق اللاذع 1229
4.1.1.22 الأصبغة 1230
5.1.1.22 مضادات التأكسد 1231
2.1.22 المنتجات 1231
1.2.1.22 مساحيق التوابل 1231
2.2.1.22 مستخلصات التوابل وركازاتها (الراتينات الزيتية) 1231
3.2.1.22 التوابل المخلوطة 1232
4.2.1.22 تحضير التوابل 1232
1.4.2.1.22 بهارات الكاري 1232
2.4.2.1.22 معجون الخردل 1232
3.4.2.1.22 السامبال 1232
2.22 الملح (ملح الطهي) 1232
1.2.22 التركيب 1233
2.2.22 وجوه 1233
3.2.22 إنتاجه 1233
4.2.22 الملح الخاص 1233
5.2.22 بدائل الملح 1234
3.22 الخل 1234
1.3.22 إنتاج الخل 1234
1.1.3.22 الإنتاج بالطريقة المكروبيولوجية 1234
2.1.3.22 التخليق الكيميائي 1235
2.3.22 التركيب 1235
المراجع 1236

23. ماء الشرب، الماء المعدني، وماء المائدة 1237
1.23 ماء الشرب 1237
1.1.23 المعالجة 1237
2.1.23 القساوة 1239
3.1.23 التحليل 1239
2.23 الماء المعدني 1239
3.23 ماء المائدة 1240
المراجع 1240

0 المـــاء Water

1.0 تمهيد Foreword

يُعدّ الماء (الرطوبة) مكوِّناً سائداً في الكثير من الأغذية (الجدول 1.0). ويدعم الماء، كوسط medium، التفاعلات الكيميائية، وهو متفاعل مباشر في عمليات الحلمهة. لذا، فإن إزالة الماء من الغذاء أو ربطه به عبر زيادة تركيز الملح الشائع (ملح الطعام) أو السكّر يعيق الكثير من التفاعلات ويثبط نمو الكائنات الحية المجهرية microorganisms، فيحسِّن مدة الحفظ لعدد من الأطعمة، ويساهم الماء على نحو ملموس في قوام الغذاء عبر تآثره (تفاعله) الفيزيائي مع البروتينات وعديدات السكاريد polysaccharides والشحوم lipids والأملاح.

الجدول 1.0: محتوى الرطوبة في بعض الأغذية

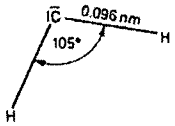
الغذاء	محتوى الرطوبة (وزناً-%)	الغذاء	محتوى الرطوبة (وزناً-%)
اللحم	75-65	طحين الحبوب Cereal flour	14-12
الحليب	87	حبوب القهوة ، المُحمَّصة	5
الفاكهة، الخضار	90-70	مسحوق الحليب المجفّف	4
الخبز	35	الزيت الصالح للأكل	0
العسل	20		
الزبدة، مرغرين	18-16		

تُفهم وظيفة الماء على نحو أفضل عندما يجري توضيح بنيته وحالته في نظام غذائي ما. وتتم مناقشة السمات الخاصّة لارتباط الماء بمكونات الطعام الإفرادية (قارن 1.4.3.3، 3.5.2 و4.4.3) وباللحم (قارن 12.5) في المقاطع المشار إليها لاحقاً.

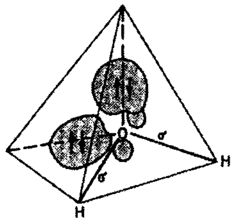
2.0 البنية Structure

1.2.0 جزيء الماء Water Molecule

تُهجّن الكترونات التكافؤ الستة للأكسجين في جزيء الماء في أربعة مدارات sp^3 التـــي يتم يجري تطاوُلها إلى زوايا هرم تخيُّلي مُشوّه جداً (الشكل 1.0). إذ يكوِّن المداران المُهجَّنان روابط الهيدروكسيل O-H التساهمية بزاوية الرابط 150° في الجزيء H-O-H، في حين يحمل المداران الآخران أزواج الالكترونات غير المرتبطة (الالكترونات-n). أما الروابط التساهمية O–H وبسبب الأُكسجين الكهرسلبـــي (ذو الشحنة الكهربائية السالبة) فلها خاصة إيونية جزئية (40%).



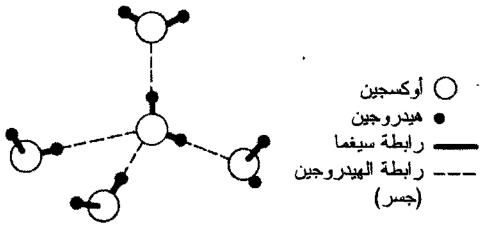
(1)



(2)

الشكل 1.0: الماء (1) الهندسة الجزيئية، (2) الطراز المداري

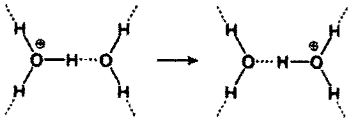
ويُنسَّق كل جزيء ماء بشكل هرمي مع أربعة جزيئات ماء أخرى عبر روابط الهيدروجين. إذ يعمل الزوجان الالكترونيان غير المشتركين (الالكترونات-n أو المدارات sp^3) للأكسجين كمقرّين متقبلين لرابطة الهيدروجين H-bond والمداران المرتبطان H–O كمقرين مانحين لرابطة الهيدروجين (الشكل 2.0). وإن طاقة تفارق (تفكك) رابطة الهيدروجين هذه حوالي 25 كيلوجول/جزي.



الشكل 2.0: التناسق الهرمي لجزيئات الماء

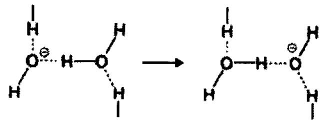
إنّ الوجود المتزامن لمقري الإستقبال ومقري المنح في الماء يسمح بالترابط (التشارك) في شبكة ثلاثية الأبعاد مستقرة بوساط جسور الهيدروجين. وهذه البنية التـي توضِّح الخواص الفيزيائية الخاصة للماء، هي غير عادية للجزيئات الصغيرة الأخرى. فعلى سبيل المثال، إن الكحولات والمركبات ذات الأقطاب المزدوجة الكهربية المتّسقة (الإسوية) المشابهة لأقطاب الماء، مثل حمض الهيدروفلوريك HF أو الأمونيا NH_3، تُكوِّن ترابطات (تشاركات) خطيّة أو ثنائية الأبعاد فقط.

يُنقلُ الاستقطاب المذكور سابقاً لروابط H–O عبر روابط الهيدروجين ويمتد خلال عدة روابط. لذا، تكون لحظة القطب المزدوج dipole moment لمعقد متكوِّن من أعداد متزايدة من جزيئات الماء (القطب المزدوج عديد الجزيئات multi–molecular dipole) أطول كلّما ترابطت (تشاركت) جزيئات أكثر وهي بالتأكيد أكثر بكثير من لحظة القطب المزدوج للجزيء المفرد. هكذا، فالثابت الكهربائي للماء كبير ويفوق القيمة، التـي يمكن حسابها على أساس لحظة القطب المزدوج للجزيء المُفرد. يحدث نقل البروتون على طول جسور الهيدروجين. إنها في الحقيقة قفزة بروتون من جزيء ماء واحد إلى جزيء الماء المجاور. وبغض النظر، إن كان البروتون مشتقاً من تفارق الماء أو أنه ينشأ من حمض ما، فهو سوف يهبط إلى مدارات الزوج الالكترونـي غير المشارك، للماء:



(1.0)

يتكون الأيون H_3O^+ المهدرت برابطة هيدروجين قوية جداً على نحو استثنائي (طاقة التفارق حوالي 100 كيلوجول للجزيء. وثمّة آلية مشابهة مصدوقة في نقل أيونات الـــ OH^-، التـي تحدث على طول جسور (روابط) الهيدروجين:



(2.0)

بما أنّ انتقال البروتون من أكسجين إلى آخر يحدث على نحو سريع جداً (بسرعة > 10^{12}/ثانية$^{-1}$)، فحركة البروتون تفوق حركات كل الأيونات الأخرى بمقدار 4-5 مرات، باستثناء الحركة التدريجية لـــ OH^- ضمن البنية؛ حيث تكون سرعة تبادل هذا الأيون أقل من البروتون بمقدار 40% فقط.

تمتد جسور الهيدروجين H-bridges في الجليد إلى مجال أكبر مقارنةً مع الماء (انظر المقطع التالي). لأن حركة البروتونات في الجليد أكبر من حركتها في الماء بمقدار 100 مرة.

2.2.0 الماء السائل والجليد Liquid Water and Ice

لا يزال ترتيب جزيئات الماء في "الماء السائل" وفي الجليد خاضعاً للاستقصاء المركّز. وتتّفق الفرضيات التمهيدية مع المعطيات الحالية وتُعدّ مقبولة عموماً.

إنّ بنية الماء السائل والجليد منتظمة جداً بسبب الميل الواضح لجزيئات الماء للترابط عبر جسور (روابط) الهيدروجين، إلا أنهما يختلفان في المسافة بين الجزيئات، ورقم التنسيق coordination number، وترتيب المجال الزمنـي time-rang order (مدة الاستقرار) إذ يتكوّن الجليد الثابت –I عند الدرجة 0°م والضغط الجوي 1. إنه واحد من تسعة بنـى بلورية عديدة الشكل معروفة، كل منها ثابت في مجال معين من درجة الحرارة والضغط. إنّ رقم التنسيق في الجليد –I هو أربعة، وتكون المسافة O–H...O (لأقرب جار) 0.276 نانومتر (بالدرجة 0°م) حيث تبعُد ذرة الهيدروجين بين ذرتـي الأكسجين المتجاورين 0.101 نانومتر عن الأكسجين الذي تُربط به تساهمياً و0.175 نانومتر عن الأكسجين الذي تُربط به بجسر (رابطة) الهيدروجين. إنّ جزيئات الماء الخمسة، التـي تُكوِّن هرماً، تُحزم على نحو مقلقل وتبقى مجتمعةً عبر جسور (روابط) الهيدروجين.

الجدول 2.0: رقم التنسيق والمسافة بين جزيئي ماء

	رقم التنسيق	المسافة O-H...O
الجليد (0°م)	4	0.276 نانومتر
الماء (1.5°م)	4.4	0.290 نانومتر
الماء (83°م)	4.9	0.305 نانومتر

عندما ينصهر الجليد ويُسخَّن الماء الناتج (الجدول 2.0)، يزداد رقم التنسيق والمسافة بين الجزيئات المتجاورة. ولهذه التبدلات تأثيرات معاكسة على الكثافة density. فالزيادة في رقم التنسيق (أي، الرقم لجزيئات الماء المُرتَّبة في شكل مُنظَّم حول كل جزيء ماء) تزيد الكثافة، في حين أنّ الزيادة في المسافة بين الجزيئات المتجاورة تُنقص هذه الكثافة. ويكون تأثير زيادة رقم التنسيق سائداً أثناء زيادة درجة الحرارة من 0 إلى 4°م. وكنتيجة، فللماء خاصّة غير اعتيادية: فكثافته في الحالة السائلة عند درجة الحرارة 0°م (0.9998غ/سم^3). أكبر من كثافته في الحالة الصلبة (الجليد – I، ρ = 0.9168 غ/سم^3). يُعدّ الماء سائلاً منتظماً في ترتيب المجال الزمنـي القصير. إذ تكوِّن جزيئات الماء عبر روابط (جسور) الهيدروجين، بنـى متعددة الأضلاع قصيرة الأجل، تُشطر على نحو سريع ثم يُعاد توطيدها معطيةً توازناً ديناميكياً. فمثل هذه التموّجات توضِّح اللزوجة المنخفضة للماء، التـي لا يمكن توضيحها لو كانت روابط (جسور) الهيدروجين صلبة. وتتبدل بنية الماء المرتبطة بالهيدروجين بإذابة الأملاح أو الجزيئات ذات المجموعات القطبية و/أو الكارهة للماء hydrophobic ففي المحاليل الملحية تحتل الالكترونات –n المدارات الحرّة للكاتيونات، مكوِّنةً "معقدات مائية". ثم تتّسِّق جزيئات الماء الأخرى عبر روابط (جسور) الهيدروجين، مكونةً قشرة تميُّه حول الكاتيون ومُمزِّقةً البنية الطبيعية للماء.

تتكون قشور التميّه بوساطة الأنيونات عبر تآثر القطب المزدوج مع الأيون وعبر المجموعات القطبية من خلال تآثر القطب المزدوج dipole مع قطب مزدوج آخر أو من خلال روابط (جسور) الهيدروجين، مساهمةً مرة ثانية بتمزيق الحالة البنيوية المنتظمة للماء.

إنّ المجموعات الأليفاتية التـي تستطيع تثبيت جزيئات الماء بوساطة قوى البعثرة ليست بأقل تمزيقاً. إذ يمكن إحراز حدّ

أدنـــى من السخانة (المحتوى الحراري) enthalpy الحرة عند ترتيب بنية مائية مشابهة للجليد حول مجموعة كارهة للماء (تناسق – رباعي – هرمي). إنّ قشور التميُّه المشابهة للجليد هذه حول المجموعات الأليفاتية، تساهم مثلاً في تثبيت بروتين ما، مساعدةً البروتين في اكتساب هيئته المحبَّذة ترموديناميكياً في الماء.

إن حالة الإرتباط بالهيدروجين الثلاثية الأبعاد، المنتظمة جداً، للجليد والماء، تتجلّى في الكثير من خواصهما غير الاعتيادية. يحتاج إلى طاقة إضافية لكسر الحالة المنتظمة. وهذا هو سبب امتلاك الماء لنقاط انصهار وغليان وحرارة إنصهار وتبخّر أكبر من الميثانول أو ثنائي ميثيل الأثير dimethyl ether على نحو ملموس (قارن الجدول 3.0). فللميثانول مقر واحد فقط مانح للهيدروجين، بينما لا يمتلك ثنائي ميثيل الأثير إي مقر ولكنه ذو مقر مُستقبل لرابط الهيدروجين؛ ولا يكفي هذا لكل منهما لتكوين شبكة منتظمة مثل تلك الموجودة في الماء.

الجدول 3.0: بعض الثوابت الفيزيائية للماء والميثانول وثنائي ميثيل الأثير

	نقطة الانجماد F_p (°م)	نقطة الغليان K_p (°م)
H_2O	0.0	100.0
CH_3OH	98–	64.7
CH_3OCH_3	138–	23–

3.0 التأثير في العمر التخزيني Effect on Storage life

يُعدّ التجفيف و/أو التخزين بدرجات حرارة منخفضة من بين الطرق الأقدم لحفظ الطعام ذي المحتويات العالية من الماء. وتُحاول التكنولوجيا الغذائية الحديثة جعل هذه الطرق مُثلى. فينبغي تجفيف المنتج أو تجميده فقط لفترة كافية لضمان الجودة المفيدة لمدة محددة من الزمن.

من الطبيعي إجراء التجفيف و/أو التجميد على نحو أمثل لكل مُنتج إفرادياً. فمن الضروري معرفة تأثير الماء على مدة التخزينـــي قبل انتقاء الشروط الملائمة.

1.3.0 النشاط المائي Water Activity

توّصل سكوت عام 1952 إلى استنتاج بأن جودة تخزين الطعام لا تعتمد المحتوى المائي، بل على النشاط المائي Water Activity (a_w)، الذي يُعرَّف كما يلي:

$$a_w = P / P_0 = ERH / 100 \quad (3.0)$$

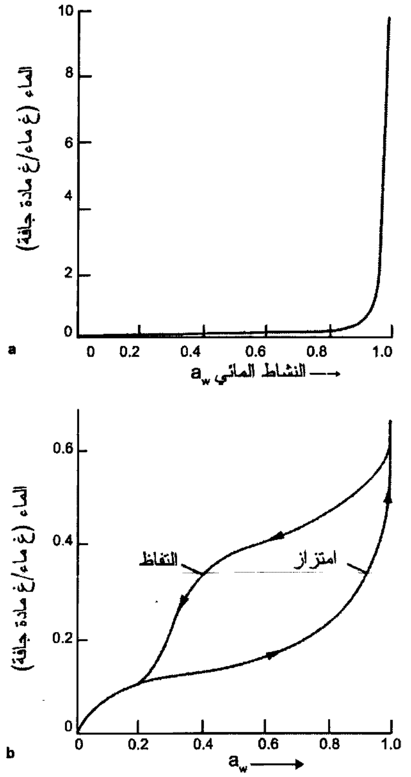
P = الضغط الجزئي لبخار رطوبة الطعام عند درجة الحرارة T.

P_0 = ضغط بخار الإشباع للماء النقي عند T.

ERH = اتزان الرطوبة النسبية equilibrium relative humidity عند T.

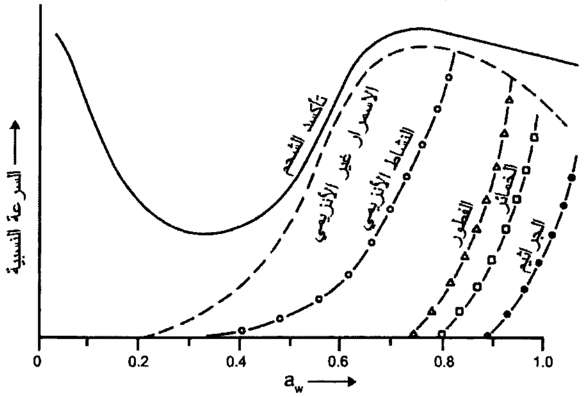
ويتوضّح شكل العلاقة بين المحتوى المائي والنشاط المائي عبر خط تساوي حرارة العَبّ sorption isotherm للغذاء (الشكل 3.0).

عند المحتوى المنخفض للماء (< 50%)، تؤدي التبدلات القليلة في هذا المتثابت إلى تبدّلات كبيرة في النشاط المائي. لهذا السبب، يظهر خط تساوي حرارة العبّ للغذاء ذي المحتوى المنخفض من الماء، على شكل إحداثي عمودي ممتدّ كما في (الشكل b3.0)، مقارنة مع (الشكل a3.0).



الشكل 3.0: خط تساوي حرارة العبّ (بحسب *Labuza et al.*، 1970). **a** الغذاء ذو المحتوى العالي من الرطوبة؛ **b** الغذاء ذو المحتوى المنخفض من الرطوبة (DM: المادة الجافة dry matter)

يُظهر (الشكل b3.0) أن خط تساوي حرارة الالتفاظ desorption، الذي يوضِّح مسار عملية التجفيف، يقع أعلى قليلاً من خط تساوي حرارة الامتزاز adsorption المتعلق بتخزين الغذاء الحساس للرطوبة. وكقاعدة، يتبدَّل موضع عروة التلاكؤ عند تكرار الامتزاز والالتفاظ بنفس العيّنة. وإنّ تأثير النشاط المائي على العمليات التـــي تؤثر في جودة الغذاء تبين في الشكل 4.0. إنّ نقصان النشاط المائي يعيق نمو الكائنات الحية المجهرية ويُبطئ التفاعلات المُحفَّزة إنزيمياً (خصوصاً التـــي تكتنف إنزيمات الهيدرولاز hydrolases؛ قارن 1.2.2.2) وأخيراً، يُعيق الاسمرار غير الأنزيمي للطعام. وعلى النقيض من هذا، تزداد سرعة التأكسد التلقائي autoxidation للشحم في أنظمة الغذاء المُجَفَّف (قارن 4.1.2.7.3).



الشكل 4.0: العمر التخزينـــي للغذاء (ثباتية التخزين) كتابع للنشاط المائي (بحسب *Labuza*، 1970)

تُعرف الأغذية ذات قيم النشاط المائي a_w التـــي تتراوح بين 0.6 و0.9 (الأمثلة في الجدول 4.0) "بالأغذية ذات الرطوبة المتوسطة intermediate moisture foods (IMF)". وهذه الأغذية محمية إلى حد كبير من الفساد المكروبـــي.

الجدول 4.0: نشاط الماء في بعض الأغذية

الغذاء	a_w	الغذاء	a_w
Leberwurst	0.96	المربـــى	0.94-0.82
السلاميّ	0.85-0.82	العسل	0.75
الفاكهة المجففة	0.80-0.72		

يُعدّ استعمال مواد مضافة additives ذات سعات الارتباط الكبيرة بالماء (المُرطِّبات humectants) أحد الخيارات لإنقاص النشاط المائي وبالتالي تحسين مدة الحفظ الغذاء. يظهر الجدول 5.0 أن الغليسرول والسوربيتول والسكروز، إضافة إلى الملح الشائع لها قدرة ترطيب كبيرة وهي محليات أيضاً، على أية حال، مرفوضة من وجهة نظر المستهلك في كثير من الأغذية بالتراكيز اللازمة لتنظيم نشاط الماء

الجدول 5.0: محتوى الرطوبة في بعض الأغذية أو مكونات الأغذية عند النشاط المائي 8.0

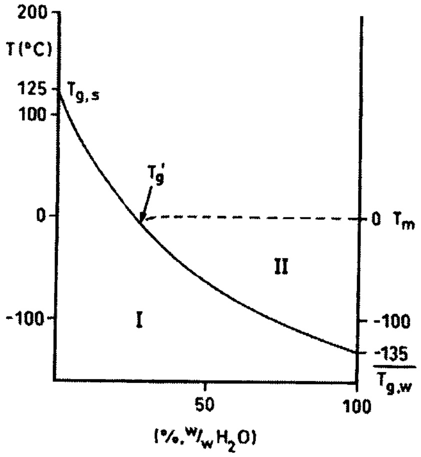
	محتوى الرطوبة (%)		محتوى الرطوبة (%)
البازلا	16	الغليسيرول	108
الكازيين	19	السوربيتول	67
النشا (البطاطا)	20	السكاروز	56
		كلوريد الصوديوم	332

2.3.0 النشاط المائي كمُشعر Water Activity as an Indicator

يُعدّ النشاط المائي محدود الاستخدام كمشعر لمدة تخزين للأغذية ذات المحتوى المائي المنخفض، لأن النشاط المائي يبيِّن حالة تُطبَّق في المثالية فقط، أي المحاليل المخففة جداً التـــي تكون في حالة توازن ترموديناميكي. وعلى أية حال فإن الأغذية ذات المحتوى المائي القليل لا تُعدّ جُملاً مثالية وينبغي حفظ حالتها شبه المستقرة metastable state (الطازجة) لمدة طويلة ما أمكن. ومثل هذه الأغذية لا تتبدّل ترموديناميكياً أثناء التخزين بل بحسب المبادئ الحرائكية kinetic. وثمّة مفهوم جديد، يستند إلى تحوُّل الطور، يأخذ في الحسبان التبدّل في الخواص الفيزيائية للأغذية أثناء التماسّ بين الماء والمكونات الأليفة للماء hydrophilic، يعد أكثر ملاءمة للتكهُّن بمدة التخزين storage life. وسيناقش هذا المفهوم بإيجاز في المقاطع التالية (5.3.0-3.3.0).

3.3.0 تحوُّل الطور للأغذية التي تحتوي الماء Phase Transition of Foods Containing Water

تعتمد الحالة الفيزيائية، للأغذية شبه مستقرة، على تركيبها ودرجة حرارتها وعلى زمن التخزين. فعلى سبيل المثال، واعتماداً على درجة الحرارة، يمكن أن تكون الأطوار الزجاجية (شفيفة) glassy، مطاطية rubbery أو لزجة جداً. ويمكن قياس حرائك تحوّلات الأطوار بوساطة وسائل قياس الكالوري التفرُّسي التفريقي differential scanning calometry (DSC)، التـــي تعطي مخططاً حرارياً thermogram يُظهر درجة الحرارة T_g كقيمة مُميِّزة للتحول من الطور الزجاجي إلى الطور المطاطي (البلاستيكي). فالأغذية تغدو بلاستيكية (لدينة) عندما تُهدرت مكوناتها الأليفة للماء، وهكذا يؤثر المحتوى المائي في درجة الحرارة T_g، مثل حالة النشا المُتهلّم gelatinized (الشكل 5.0).



الشكل 5.0: مبيان الحالة، مُظهِراً درجات الحرارة T_g التقريبية كتابع للكسر الحسابـــي للكتلة، لجملة الماء - النشا الهلامي (بحسب *Van den Berg*، 1986). الحالات: I = زجاجي؛ II = مطاطي؛ $T_{g,s}$ و$T_{g,w}$ = درجتـــي حرارة تحوُّل الطور للنشا منـــزوع الماء (الجفيف) والماء؛ T_m = نقطة الإنصهار (الجليد).

الجدول 6.0: درجة حرارة تحوّل الطور T_g ونقطة الإنصهار T_m لأحاديات السكاريد وقليلات السكاريد.

المركب	T_g	T_m [م°]
غليسيرول	93–	18
زايلوز xylose	9.5	153
ريبوز	10–	87
زايليتول xylitol	18.5–	94
غلوكوز (سكر العنب)	31	158
فركتوز	100	124
غالاكتوز	110	170
مانوز	30	139.5
سوربيتول	2–	111
سكروز	52	192
مالتوز	43	129
مالتوتريوز	76	133.5

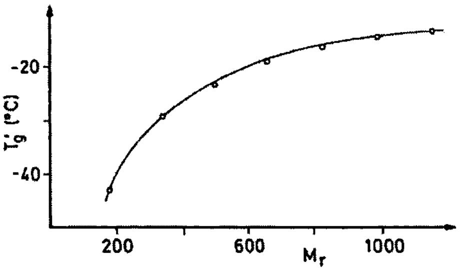
يُظهر (الجدول 6.0) T_g لبعض أحاديات السكاريد monosaccharides وقليلات السكاريد oligosaccharides والفرق بين نقاط الانصهار T_m melting points.

يتبلور جزء من الماء أثناء تبريد محلول مائي ما تحت درجة الانجماد، فيجعل المادة الذوابة غنية (مركّزة) في الطور السائل المتبقي (الماء غير المتجمّد). وتظهر درجة الحرارة T_g' في مخطط الحرارة، وهي درجة الحرارة التـــي يتحوّل عندها الطور الزجاجي للمحلول المركّز إلى حالة شبه مطاطية. ويظهر موضع درجة الحرارة T_g' (–5°م) على منحنـــي T_g في مثال النشا الهلامي (الشكل 5.0)؛ وتبلغ كمية الماء غير المتجمد W_g' عند درجة الحرارة هذه 27% وزناً. ويُبرز (الجدول 7.0) درجات الحرارة T_g' لمحاليل مائية (20% وزناً) للكربوهيدرات والبروتينات. ففي حالة قليلات السكاريد oligosaccharides المركّبة من ثلاثة جزيئات غلوكوز يمتلك المالتوتريوز maltotriose القيمة T_g' الأقل مقارنةً مع البانوز panose والايزو مالتو تريوز isomaltotriose. وذلك بسبب أنّ طول السلسلة الفعالة (النشطة) لقليلات السكاريد الخطيّة linear، في المحلول المائي، أكبر مقارنةً مع المركبات المتفرّعة ذات الوزن الجزيئي نفسه.

الجدول 7.0: قيم T'_g و W'_g لمحاليل مائية (20% وزناً) من الكربوهيدرات والبروتينات[a].

المادة	T'_g	W'_g
غليسيرول	65–	0.85
زايلوز	48–	0.45
ريبوز	47–	0.49
ريبيتول	47–	0.82
غلوكوز	43–	0.41
فركتوز	42–	0.96
غالاكتوز	41.5–	0.77
سوربيتول	43.5–	0.23
سكروز	32–	0.56
لاكتوز	28–	0.69
تريهالوز trehalose	29.5–	0.20
رافينوز raffinose	26.5–	0.70
مالتوتريوز	23.5–	0.45
بانوز	28–	0.59
إيزومالتوتريوز	30.5–	0.50
نشا البطاطا (DE 10)	8–	
نشا البطاطا (DE 2)	5–	
هيدروكسي إيثيل السللوز	6.5–	
تبيوكه tapioca (DE 5) (غذاء نشوي من جذر نبات المانيهوت)	6–	
الذرة الشمعية waxy corn (DE 0.5)	4–	
الهلام gelatin	13.5–	0.46
الكولاجين، الذواب	15–	0.71
ألبومين المصل البقري Bovine serum albumin	13–	0.44
الكازيين الألفا α-Casein	12.5–	0.61
كازينات الصوديوم Sodium caseinate	10–	0.64
الغلوتين gluten	5– إلى 10–	0.07 إلى 0.41

[a] درجة حرارة تحول الطور T'_g (°م) والمحتوى المائي W'_g (غرام لكل غرام من المادة) للبنية الزجاجية المركّزة أعظمياً بالتجميد



الشكل 6.0: درجة حرارة تحوّل الطور T'_g (للمحلول المائي، 20% وزناً) لسلاسل متشابهة من الغلوكوز إلى المالتوهبتوز كتابع للوزن الجزيئي M_r.

تزداد T_g و T'_g مع زيادة الوزن الجزيئي إلى حد معيَّن في حالة السلاسل المتشابهة من قليلات السكاريد وعديداتها (الشكل 6.0). ويضع (الجدول 8.0) قائمة بدرجات حرارة تحول الطور T'_g لبعض الفاكهة والخضار.

الجدول 8.0: درجة حرارة تحوّل الطور T'_g لبعض الفاكهة والخضار

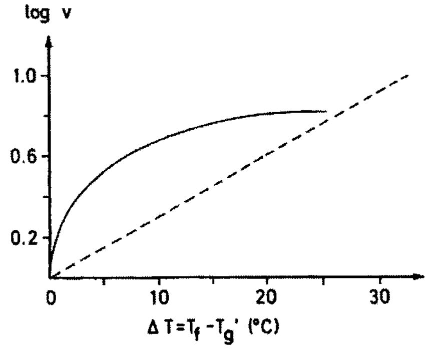
الفاكهة /الخضار	T'_g (م°)
الفريز/ الفراولة	-33 إلى -41
الدراق	-36.5
الموز	-35
التفاح	-42
البندورة	-41.5
البازلاء (المسلوقة، المجمدة)	-25
الجزر	-25.5
بروكولي، السويقات	-26.5
القرنبيط، البراعم المزهرة	-11.5
السبانخ (المسلوق، المجمّد)	-17
البطاطس	-11

4.3.0 معادلة Equation WLF

تكون لزوجة الغذاء كبيرة جداً عند درجة الحرارة T_g أو T'_g (حوالي 10^{13} باسكال بالثانية). تتناقص اللزوجة كلما ارتفعت درجة الحرارة، وهذا يعنـــي أنّ العمليات التـــي تؤدي إلى انخفاض الجودة تتسارع. وأنّ التبدُّل في اللزوجة في مجال درجات الحرارة من T_g إلى حوالي ($T_g + 100$°م) لا يتبع معادلة Arrhenius (قارن 2.4.5.2)، بل يُصاغ شكل العلاقة بحسب *Williams, Landel* و*Ferry* (معادلة WLF):

$$\log \frac{\eta}{\rho T} \Big/ \frac{\eta_g}{\rho_t T_g} = -\frac{C_1(T - T_g)}{C_2 + (T - T_g)} \qquad (4.0)$$

اللزوجة (η) والكثافة (ρ) عند درجة الحرارة T؛ والزوجة (η_g) والكثافة (ρ_g) عند درجة حرارة تحوّل الطور T_g؛ C_1 وC_2 ثابتان.



الشكل 7.0 تبلور الماء في الآيس كريم (بحسب *Levine* و*Slade*، عام 1990).
v: سرعة التبلور، T_f: درجة الحرارة في غرفة التجميد، T'_g : درجة حرارة تحوّل الطور، تُلاحظ حرائك Arrhenius (---) للمقارنة

ووفقاً لمعادلة WLF، ترتفع سرعة تبلور الماء في الآيس كريم أُسّيّاً في مثالنا، عند درجات الحرارة التـــي تفوق T'_g قليلاً (الشكل 7.0). فلو كانت معادلة أرينيوس مصدوقة، لتعجّل التبلور خطياً بسرعة أبطأ على نحو ملموس بعد تجاوز T'_g (الشكل 7.0).

5.3.0 الاستنتاج Conclusion

نجد، في عجالة، أنّ سرعة التفاعلات الكيميائية والأنزيمية الخاصة بالغذاء وبعملياته الفيزيائية تغدو معدومة تقريباً عند حفظ الغذاء في درجة حرارة تحوّل الطور T_g أو T'_g. وتتضمن تدابير تحسين مدة التخزين بزيادة T_g أو T'_g استخلاص الماء عبر التجفيف و أو تثبيته بوسائل التجميد، أو عبر إضافة عديدات السكاريد. ويُظهر (الجدول 9.0) أمثلة عن كيفية تأجيل انخفاض الجودة على نحو ملموس لأغذية معيَّنة عند زيادة T_g أو T'_g بإضافة عديدات السكاريد، وجعلها مقاربة لدرجة حرارة التخزين.

الجدول 9.0: العمليات الكيميائية والأنزيمية والفيزيائية غير المرغوبة في إنتاج الأغذية وتخزينها، اعتماداً على درجة حرارة تحوّل الطور T_g أو T'_g، وتأجيلها عبر إضافة حلامات النشا الجزيئية starch partial hydrolysates (بقيم DE منخفضة).

العملية
1. تكوُّم الأغذية وتكتلها في حالة عديمة الشكل.
2. إعادة التبلور
3. التفاعل الإنزيمي
4. انخماص البنية في حالة المنتجات المجففة بالتجميد.
5. الإسمرار غير الأنزيمي.

4.0 المراجع

Blanshard, J. M. V., Lillford, P. J., The glassy state in foods. Nottingham University press, 1983

Fennema, O. R., Water and ice. In: Principles of food science, Part I (Ed.: Fennema, O. R.), p. 13. New York: Marcel Dekker, Inc., 1976

Franks, F., Water, ice and solutions of simple molecules. In: Water relations of foods (Ed.: Duckworth, R. B.), p. 3. London: Academic Press, 1975

Hardman, T. M.(Ed.), Water and food quality. London: Elsevier Applied Science, 1989

Heiss, R., Haltbarkeit und Sorptionsverhalten wasserarmer Lebensmittel. Berlin: Springer-Verlag, 1968

Karel, M., Water activity and food preservation. In: Principles of food science, Part II (Editors: Karel, M., Fennema, O. R., Lund, D. B.), p. 237. New York: Marcel Dekker, Inc., 1975

Labuza, T. P., Kinetics of lipidoxidation in foods. Crit. Rev. Food Technol. *2*, 355 (1971)

Noel, T. R., Ring, S. G., Whittam, M. A., Glass transitions in low-moisture foods. Trends Food Sci. Technol. September 1990, pp. 62

Polesello, A., Gianciacomo, R., Application of near infrared spectrophotometry to the nondestructive analysis of food: a review of experimental results. Crit. Rev. Food Sci. Nutr., *18*, 203 (1982/83)

Slade, W., Levine, H., Beyond water activity – Recent advances based on an alternative approach to the assessment of food quality and safety. Crit. Rev. Food Sci. Nutr. *30*, 115 (1991)

1. الأحماض الأمينية، الببتيدات، البروتينات
Amino Acids, Peptides, Proteins

1.1 تمهيد Foreword

تُعدّ الأحماض الأمينية والببتيدات والبروتينات مقوِّمات هامة في الغذاء. لأنها وحدات البناء من أجل التخليق البيولوجي للبروتينات، إضافةً إلى أنها تساهم مباشرةً في نكهة الطعام وتُعدّ طلائع للمركبات العطرية (ذات العبير) والألوان المتكوِّنة أثناء التفاعلات الحرارية أو الإنزيمية في إنتاج وتصنيع الغذاء وتخزينه. وهناك مكونات أخرى في الطعام مثل الكربوهيدرات تساهم في مثل هذه التفاعلات. تساهِم البروتينات أيضاً على نحو كبير في الخواص الفيزيائية للغذاء عبر قابليتها لِبناء أو تثبيت الهلامات gels والرغاوي foams والمستَحْلَبات emulsions والبنـــى الليفيّة fibrillar. أمّا قيمة الطاقة التغذوية للبروتينات (17 كيلوجول/غ أو 4 كيلوكالوري/غ) فهي كبيرة مثل قيمة الكربوهيدرات (السكريات). تُعد الحبوب والبذور الزيتية والبقول legumes أهم مصادر البروتينات، يليها اللحم والحليب milk. بالإضافة إلى النباتات والحيوانات، هناك كائنات تنتج البروتين مثل الطحالب algae (العرمض/طحلب الماء العذب *Chlorella*، والـ *Senedesmus* وأنواع الـ *Spirulina*)، والخمائر yeasts والجراثيم (بروتينات الخلية المفردة single-cell protein[SCP]). ومن مصادرالكربون C التـــي نستخدمها الغلوكوز والدبس molasses والنشاء وسائل السلفيت sulfite liquor والفضلات السائلة waste water والألكانات النظامية n-alkanes العليا والميثانول. إذ تنمو الخميرة من جنس المبيضة *Candida* على البارافينات، على سبيل المثال، وتُمدُّنا بحوالي 0.75 طن من البروتين لكل طن من الكربوهيدرات. وتُنتِج الجراثيم من أنواع الزائفة *Pseudomonas* في الميثانول المائي حوالي 0.30 طن من البروتين لكل طن من الكحول. ومن الضروري عزل البروتين عن كتلة الخلايا بسبب المحتوى الكبير للحامض النووي في الخمائر والجراثيم (16-17% من الوزن الجاف). وتعتمد الأهمية المستقبلية لبروتينات الخلية المفردة على السعر وعلى الخواص التكنولوجية.

يُصادف الغنـــى البروتينـــي أيضاً في مواد خام أخرى لأسباب متنوعة: فقد يكون تركيز البروتين في المادة الخام قاصراً جداً عن غايات معينة، وقد لا تكون الخصائص الحسِّيّة للمادة (اللون والطعم) مقبولة، أو قد توجد مقوِّمات غير مرغوبة. وينجُم غنـــى بعض المنتجات بالبروتين أيضاً عن عمليات أخرى، مثل عملية إنتاج الزيت والنشا، إذ ينتُج هذا الغنـــى عن استخلاص المقوِّمات (الركازة البروتينية) أو عن الاستخلاص والفصل اللاحق للبروتين من المحلول، عادةً عبر التخثير الحراري أو الترسيب الكهرساوي isoelectric precipitation (عزل البروتين). وتخدم الركازات البروتينية وحصيلة عزل البروتين في تحسين القيمة التغذوية وإنجاز تحسين الخواص الفيزيائية المذكورة سابقاً للأغذية. وكثيراً ما تُضاف بعد التعديل (قارن 1.6.4.1) إلى الأطعمة الشعبية traditional foods، مثل منتجات اللحوم والحبوب، ولكنها تستخدم أيضاً في إنتاج مواد غذائية مبتكرة مثل بدائل اللحوم والسمك والحليب. وتتضمن المواد الخام التـــي يحصل فيها الإغناء البروتينـــي:

- البقول legumes مثل فول الصويا (قارن 1.2.1.3.16) والباقلاء (الفول) broad beans؛
- القمح والذرة، اللذان يقدِّمان الغلوتين gluten كمنتج جانبـــي في إنتاج النشا؛
- البطاطا؛ من النُّسغ الطبيعي المتروك بعد إنتاج النشا، حيث يمكن عزل البروتينات بالتخثير الحراري؛

• البيض eggs، الذي يُصنع منه منتجات مختلفة البيض الكامل وبياض البيض وصفار البيض (الملح) (قارن 4.11)؛
• الحليب، الذي يُمدُّنا بالكازيئين (قارن 9.2.10) وبروتين مصل الحليب whey protein (قارن 10.2.10)؛
• السمك، الذي يُمدُّنا بركازات بروتينية بعد استخلاص الدهن (قارن 13.1.6.13 و2.3.6.4.1).
• الدم من الحيوانات المذبوحة، الذي يُحَوَّل إلى مسحوق دم وركازة بلازمية دموية (قارن 10.1.6.12) وغلوبين معزول؛
• النباتات الخضراء المزروعة للعلَف الحيواني، مثل البرسيم، الذي يعالج إلى ركازات بروتينية ورقية عبر التخثير الحراري لبروتينات النسغ الخلوي.

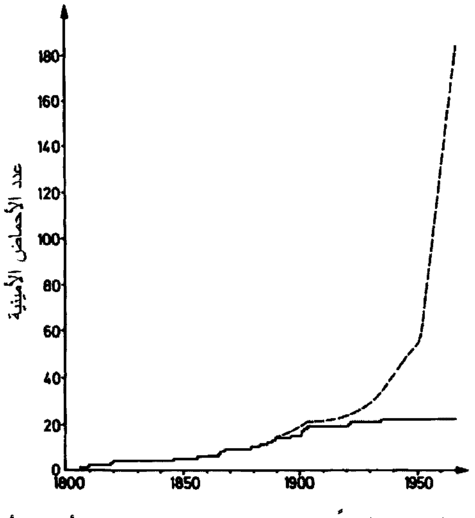
2.1 الأحماض الأمينية Amino Acids

1.2.1 الملاحظات العامة General Remarks

هناك حوالي 20 حمضاً أمينياً في الحلامة البروتينية protein hydrolysate. وهذه الأحماض، مع بعض الاستثناءات القليلة، ذات بنية عامة على الشكل التالي:

$$R-\underset{NH_2}{\underset{|}{CH}}-COOH \qquad (0.1)$$

وفي أبسط حالة، يكون H=R (حمض الأمينو أسيتيك amino acetic أو الغليسين). أمّا في الأحماض الأمينية الأخرى، قد يكون R ثمالةً أليفاتيّة، أروماتيّة أو متغايرة الحلقة heterocyclic وقد يحتضن مجموعات وظيفية أخرى. ويظهر (الجدول 1.1) "لُبنات البناء" الأكثر أهمية للبروتينات. وثمّة حوالي 200 حمض أمينـــي في الطبيعة (الشكل 1.1). وإنّ بعض الأحماض الأمينية غير الشائعة، الموجودة غالباً في النباتات على شكل حرّ، يتناولها الفصل 17 في الخضار.



الشكل 1.1: اكتشاف الأحماض الأمينية الموجودة طبيعياً (بحسب *Meister*، 1965) --- أحماض أمينية، إجمالية؛ ــــ مقومات بروتينية.

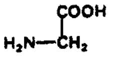
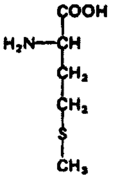
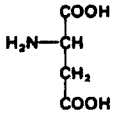
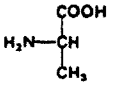
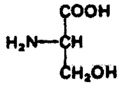
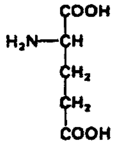
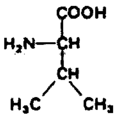
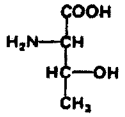
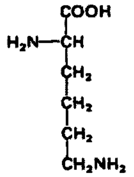
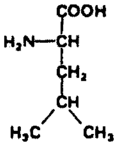
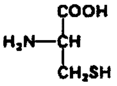
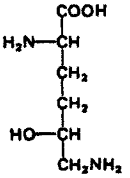
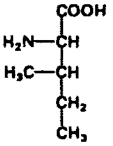
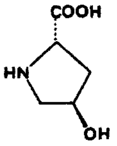
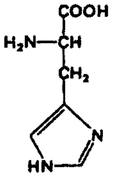
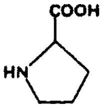
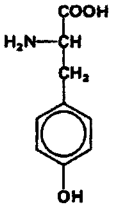
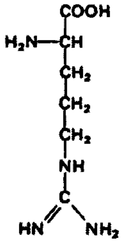
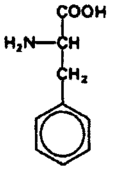
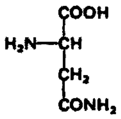
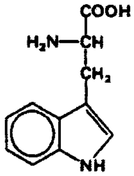
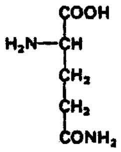
2.2.1 التصنيف، الاكتشاف والوجود Classification, Discovery and Occurrence

1.2.2.1 التصنيف Classification

هناك عدد من الطرق لتصنيف الأحماض الأمينية. وبما أن سلاسلها الجانبية هي العوامِل المحدِّدة للتفاعلات داخل الجزيئات وبين الجزيئات في البروتينات، وبالتالي، لخواص البروتينات، فإن الأحماض الأمينية تُصنَّف إلى:

- الأحماض الأمينية ذات السلاسل الجانبيِّة اللاقطبية غير المشحونة: مثل الغليسين والآلانين والفالين واللوسين والإيزولوسين والبرولين والفينيل آلانين والتريبتوفان والميثيونين.
- أحماض أمينية ذات سلاسل جانبية غير مشحونة قطبية: مثل السيرين والثريونين والسيستئين والأسباراجين والغلوتامين.
- الأحماض الأمينية ذات السلاسل الجانبية المشحونة: مثل حمض الأسبارتيك وحمض الغلوتاميك والهيستيدين والليزين والأرجينين.

الجدول 1.1: الأحماض الأمينية (لُبنات بناء البروتينات) مع رموزها المناسبة المكونة من ثلاث حروف ومن حرف.

	Glycine (Gly. G)		L-Methionine (Met. M)		L-Aspartic acid (Asp. D)
	L-Alanine (Ala. A)		L-Serine (Ser. S)		L-Glutamic acid (Glu. E)
	L-Valine (Val. V)		L-Threonine (Thr. T)		L-Lysine (Lys. K)
	L-Leucine (Leu. L)		L-Cysteine (Cys. C)		L-5-Hydroxy-lysine
	L-Isoleucine (Ile. I)		L-4-Hydroxy-proline		L-Histidine (His. H)
	L-Proline (Pro. P)		L-Tyrosine (Tyr. Y)		L-Arginine (Arg. R)
	L-Phenylalanine (Phe. F)		L-Asparagine[a] (Asn. N)		
	L-Tryptophan (Trp. W)		L-Glutamine[a] (Gln. Q)		

[a] عندما لا يوجد تمييز بين الحمض وأميده وبالتالي فالرموز (Asx, B) و(Glx, Z) مصدوقة

ويمكن تفريق الأحماض الأمينية استناداً على أدوارها التغذوية/الفيزيولوجية إلى:

- الأحماض الأمينية الأساسية:

الفالين واللوسين والإيزولوسين والفينيل آلانين والتريبتوفان والميثيونين والثريونين والهيستيدين (الأساسية للرُّضّع)، والليزين والأرجينين ("نصف أساسية")

- الأحماض الأمينية غير الأساسية:

الغليسين والآلانين والبرولين والسيرين والسيستئين والتيروزين والأسبارجينين والغلوتامين وحمض الأسبارتيك وحمض الغلوتاميك.

2.2.2.1 الاكتشاف والوجود Discovery and Occurrence

عُزِل الآلانين *alanine* من فِبروين الحرير من قِبل Weyl عام 1888. وهو موجود في معظم البروتينات ويكثر على نحو خاص في فِبروين الحرير (35%). ويحتوي الهلام gelatin والزين zein حوالي 9%، في حين تحتوي البروتينات الأخرى 2-7%. ولا يُعدّ الآلانين أساسياً للإنسان.

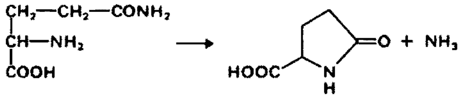
عُزِل الآرجينين *arginine* أوّلاً من شتلة الترمس lupin seedling من قِبل Schulze وSteiger عام 1886. وهو موجود في كل البروتينات بمستوى وسطي 3-6%، ولكن البروتامينات غنية به على نحو خاص. ويُعدّ محتوى الآرجينين في بروتين الفول السوداني peanut كبيراً نسبياً (11%). وهو ذو أهمية كبيرة من الناحية الكيميائية البيولوجية كناتج وسطي في تخليق اليوريا urea. ويُعدّ الآرجينين من الحموض الأمينية نصف الأساسية بالنسبة للإنسان. ويبدو أنه مطلوب في شروط استقلابية معينة.

كان *الأسباراجين asparagine* — من الهليون asparagus — أوّل حمض أميني معزول، وذلك عام 1806 من قِبل Vauguelin وRobiquet. وقد توثّق وجوده في بروتينات (الإدَستين edastin) من قِبل Damodaran عام 1932. ففي البروتينات السكرية glycoproteins قد يُربط المُكوِّن الكربوهيدراتي على نحو غليكوزيدي N-glycosidically بجزء البروتين عبر مجموعة أميد من الأسباراجين (قارن 1.1.3.2.11 و3.1.3.2.11).

عُزِل *حمض الأسبارتيك aspartic acid* من البقول legumes من قبل Ritthausen عام 1868. ويوجد في كل البروتينات الحيوانية، وخصوصاً الألبومينات بتركيز 6-10%. وتُعدّ بروتينات البرسيم والذرة غنية بحمض الأسبارتيك (14.9% و12.3%، على التوالي) في حين أن محتواه في القمح قليل (3.8%). وأن حمض الأسبارتيك غير أساسي.

عُزِل *السيستين cyctine* من حصيات المثانة bladder calculi من قبل Wolaston عام 1810 ومن القرون horns من قبل Moerner عام 1899. إذ يُعدّ محتواه في الكيراتين كبيراً (9%). والسيستين هام جداً لأنّ السلاسل الببتيدية لكثير من البروتينات موصولة عبر ثمالتي سيستئين، أي بوساطة روابط ثنائية السلفيد disulfide. وقد يجري تثبيت هيئات (أشكال) معينة ضمن سلسلة ببتيدية مفردة عبر روابط ثنائية السلفيد. وتحتوي معظم البروتينات 1-2% سيستين. ورغم أن السيستين غير أساسي بحد ذاته، يستطيع أن يستعيض الميثيونين methionine الحمض الأميني الأساسي.

عُزِل *الغلوتامين glutamine* أوّلاً من عصير شمندر/بنجر السكر sugar beet من قبل Schulze وBosshard عام 1883. وقد تأكّد وجوده في البروتين (إدَستِن edestin) من قبل Damodaran عام 1932. يتحوّل الغلوتامين سريعاً إلى حمض بيروليدون الكاربوكسيليك pyrrolidone carboxylic acid، الثابت بين الباهاء pH 2.2 و4.0، ولكنه يُشطر سريعاً إلى حمض الغلوتاميك عند درجات pH الأخرى.



(1.1)

عُزِل حمض الغلوتاميك *glutamic acid* أوّلاً من غلوتين الحنطة من قبل Ritthausen عام 1866. وهو وافِر في معظم البروتينات، وخصوصاً في بروتينات الحليب (21.7%) والحنطة (31.4%) والذرة (18.4%) والصويا (18.5%). ويحتوي الدبس molasses أيضاً مقادير كبيرة نسبياً من حمض الغلوتاميك. وتستعمل الغلوتامات أحادية الصوديوم في منتجات غذائية كثيرة جداً كمحسِّنة للنكهة.

يوجد الغليسين *glycine* بمقادير كبيرة في البروتين البنيوي. يحتوي الكولاجين 25-30% من الغليسين. ولقد عُزِل أول مرة من الهلام من قبل Braconnot عام 1820. وهو حمض أميني غير أساسي رغم أنه يعمل كطليعة لكثير من المركبات التي تتكوَّن بآليات تخليقية بيولوجية متنوعة.

جرى عزل الهيستيدين *histidine* أولاً عام 1896 على نحو مستقل من قبل Kossel ومن قبل Hedin من البروتامينات الموجودة في السمك. تحتوي معظم البروتينات نحو 2-3% من الهيستيدين. وتحتوي بروتينات الدم حوالي 6% منه. ويُعدّ الهيستيدين أساسياً في تغذية الرضيع.

عُزِل الـ *5-هيدروكسي ليزين* *5-hydroxylsine* من قبل van Slyke وزملائه (1921) وSchryver وزملائه (1925). وهو موجود في الكولاجين، وقد يُربط المُكوِّن الكربوهيدراتي للبروتينات السكرية على نحو غليكوزيدي O-glycosidically بمجموعة الهيدروكسيل للحمض الأميني (قارن 1.3.2.3.12).

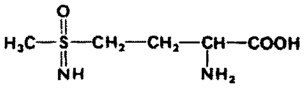
جرى عزل الـ *4-هيدروكسي برولين* *4-hydroxyproline* أول مرة من الهلام من قبل *Fisher* عام 1902. وبما أنه وافِر في الكولاجين (12.4%) فإن تحديد الهيدروكسي برولين يستخدم لكشف وجود النسيج الضام connective tissue في منتجات اللحوم المفتَّتة. وإن الهيدروكسي برولين ليس بالحمض الأميني الأساسي.

عُزِل الإيزولوسين *isoleucine* أولاً من الفبرين من قبل Ehrlich عام 1904. وهو حمض أميني أساسي. يحتوي اللحم وبروتينات الحبوب cereal proteins 4-5% من الإيزولوسين؛ أمّا بروتينات البيض والحليب فتحتوي 6-7%.

جرى عزل اللوسين *leucine* من الصوف ومن النسيج العضلي من قبل Braconnot عام 1820. وهو حمض أميني أساسي ومحتواه في معظم البروتينات 7-10%. أما بروتينات الحبوب فتحتوي مقادير متغايرة (الذرة 12.7% والقمح 6.9%). ويتكون الزيت الكحولي fusel oil من اللوسين والايزولوسين أثناء التخمر الكحولي.

عُزِل الليزين *lysine* من الكازيئين من قبل Drechsel عام 1889. وهو يُكوِّن 7-9% من بروتينات اللحم والبيض والحليب. أمّا محتوى هذا الحمض الأساسي فهو 2-4% أقل في بروتينات الحبوب التي يسود فيها البرولامين وإنّ بروتينات السرطان carb والسمك أغنى المصادر (10-11%). ويُعدّ الليزين، مع التريونين والميثيونين، عاملاً محدِّداً للقيمة البيولوجية لكثير من البروتينات، غالباً البروتينات ذات الأصل النباتي. وتؤدي معالجة الأغذية إلى نقصان الليزين لأن وظيفة الأمين ε-amine فيه تفاعليّة جداً (قارن تفاعل مايار *Maillard* reaction).

جرى عزل الميثيونين *methionine* أولاً من الكازيئين من قبل Muellar عام 1922. وتحتوي البروتينات الحيوانية 2-4% والنباتية 1-2% من الميثيونين. ويعد الميثيونين حمضاً أمينياً أساسياً ويتمثّل دوره الرئيس في الكثير من العمليات الكيميائية البيولوجية في كونه مانحاً للميثيل، وهو حساس جداً للأكسجين والمعاملة بالحرارة. هكذا يحدث نقص فيه أثناء عمليات تصنيع الغذاء مثل التجفيف، والتجفيف بالفرن، والنفخ puffing والشوي roasting أو المعاملة بالعوامل المؤكسدة. وعند تبييض الطحين بـ NCl_3 (ثلاثي كلوريد النتروجين) يتحوَّل الميثيونين إلى سلفوكسيميد الميثيونين السام:


(2.1)

عُزِل *الفينيل آلانين phenylalanine* من الترمس lupins من قبل Schulze عام 1881. ويوجد في كل البروتينات تقريباً (4-5% وسطياً) وهو أساسي للإنسان. يتحول في الجسم الحي إلى التيروزين، وهكذا يستطيع الفينيل آلانين إستعاضة التيروزين تغذوياً.

اكتشف *البرولين proline* في الكازيئين وألبومين البيض من قبل Fischer عام 1901. ويوجد في بروتينات كثيرة بنسبة 4-7% وهو وافر في بروتينات القمح (10.3%) والهلام (12.8%) والكازيئين (12.3%). ولايُعدّ البرولين أساسياً.

عُزِل *السيرين serine* أول مرة من السيريسين cericin من قبل Cramer عام 1865. وتحتوي معظم البروتينات حوالي 4-8% من السيرين. وفي البروتينات الفسفورية (الكازيئين والفوسفيتين) يُعدّ السيرين، مثل الثريونين، حاملاً لحمض الفوسفوريك على شكل O-فسفوسيرين O-phosphoserine. وقد يُربط المكوِّن الكربوهيدراتـــي للبروتينات السكرية غلوكوزيدياً -O glycosidically عبر مجموعة الهيدروكسيل للسيرين و/أو الثريونين (قارن 1.1.2.1.10(الكازيئين-k) و4.2.4.1.13).

جرى اكتشاف *الثريونين threonine* من قبل Rose عام 1935. وهو حمض أمينـــي أساسي، ويوجد بنسبة 4.5-5% في اللحم والحليب والبيض و2.7-4.7% في الحبوب. وكثيراً ما يُعدّ الثريونين الحمض الأمينـــي المُحدِّد في البروتينات ذات الجودة البيولوجية الخفيضة. وتنشأ نكهة "المرق" لحلامات البروتين جزئياً من اللاكتون lactone المُشتقّ من الثريونين (قارن 3.1.3.5).

عُزِل *التريبتوفان tryptophan* من حلامات الكازيئين، المُحضَّرة بالحلمهة باستعمال الأنزيمات البنكرياسية، من قبل Hopkins عام 1902. وهو موجود في البروتينات الحيوانية بمقادير قليلة نسبياً (1-2%) وبمقادير أقل في بروتينات الحبوب (حوالي 1%). ويعد التريبتوفان وافراً على نحو استثنائي في الليزوزيم (7.8%). ويجري تخريبه تماماً أثناء الحلمهة الحمضية للبروتين. ويُعدّ التريبتوفان حمضاً أمينياً أساسياً هاماً بيولوجياً وخاصة كطليعة في التخليق البيولوجي لحمض النيكوتينيك.

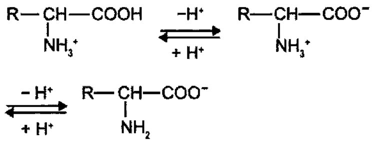
أمكن الحصول على التيروزين *tyrosine* أول مرة من الكازيئين من قبل Liebig عام 1846. ومثل الفينيل آلانين، يوجد في كل البروتينات تقريباً بمستويات 2-6%. ويحتوي فبروين الحرير حتـــى 10% من التيروزين. ويُحوَّل من خلال ثنائي هيدروكسي فينيل آلانين بوساطة الأكسدة الأنزيمية إلى ميلانينات سمراء إلى سوداء.

عُزِل الفالين valine أولاً من قبل Schutzenberger عام 1879، وهو حمض أمينـــي أساسي يوجد في اللحم وبروتينات الحبوب (5-7%) والبيض وبروتينات الحليب (7-8%). ويحتوي الإلاستين elastin تراكيز ملحوظة من الفالين (15.6%).

3.2.1 الخواص الفيزيائية Physical Properties

1.3.2.1 التفارق Dissociation

توجد الأحماض الأمينية في المحلول المائي ككاتيونات أو كهارِل مذبذبة zwitterions أو أنيونات، اعتماداً على pH:


(3.1)

فبالإشارة إلى الكاتيون A^+ والكهرل المذبذب مزدوج القطب $A^{-}A^{+}$ وللأنيون A^-، يمكن التعبير عن ثابتة التفارق dissociation constant كمايلي:

$$\frac{[^{+}A^{-}][H^{+}]}{[^{+}A]}=K_1 \qquad \frac{[A^{-}][H^{+}]}{[^{+}A^{-}]}=K_2 \qquad (4.1)$$

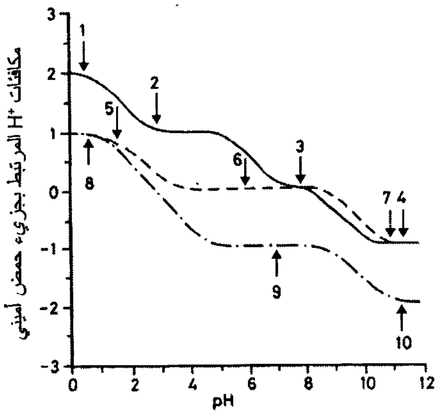
وعند pH التـــي يوجد بها الأيونات مزدوجة القطب فقط، أي عند نقطة التساوي الكهربـــي، PI، يكون $[A^{-}] = [^{+}A]$:

$$[^{+}A]=\frac{[^{+}A^{-}][H^{+}]}{K_1}=[A^{-}]=\frac{[^{+}A^{-}]K_2}{[H^{+}]}$$

$$[H^{+}]=(K_1 \cdot K_2)\,0{,}5 \qquad (5.1)$$

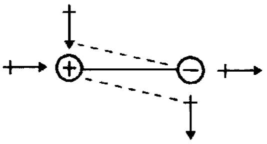
$$pI = 0{,}5\,(pK_1 + pK_2)$$

يمكن تحديد ثوابت التفارُق للحموض الأمينية، على سبيل المثال، بمعايرة الحمض. ويُظهر (الشكل 2.1) منحنيات المعايرة لكل من الغليسين والهيستيدين وحمض الأسبارتيك. بينما يبين (الجدول 2.1) ثوابت التفارق لبعض الحموض الأمينية. إذ تُعدّ حموضة مجموعة الكربوكسيل في الحموض الأمينية أعلى، قعودة basicity مجموعة الأمينو أخفض مقارنةً مع الحموض الكربوكسيلية والأمينات الموافقة (قارن قيم الباكاف pK لحمض البروبيوبيك، و2-بروبيلامين وللآلانين). وكما هو واضِح من مقارنة قيم pK لحمض 2-أمينو بروبيونيك (الآلانين) وحمض 3-أمينو بروبيونيك (الآلانين البيتا β-alanine)، فإنّ pK تتأثّر بالمسافة بين المجموعتين الوظيفيّتين.



الشكل 2.1: منحنيات المعايرات المحسوبة للغليسين (---)، والهيستيدين (——) وحمض الأسباريك (—·—·—)، وتتعلّق الأرقام على المنحنيات بشحنة الحموض الأمينية في مجال pH الخاص: 1 ^{++}His، 2 $^{++}His^{-}$، 3 $^{+}His^{-}$، 4 His^{-}، 5 ^{+}Gly، 6 $^{+}Gly^{-}$، 7 Gly^{-}، 8 ^{+}Asp، 9 $^{+}Asp^{-}$، 10 Asp^{-}.

قد يكون سبب ذلك هو التالي: في حالة تحول الكاتيون إلى كهرل مذبذب، يحدث تأثير تحريضي لمجموعة الأمونيوم؛ وفي حالة تحوّل الكهرل المذبذب إلى أنيون، يحدث تثبيت الكهرل المذبذب خلال التميّه الحاصل عبر التدافع ثنائي القطب (أقل مقارنةً مع ما يتعلق بالأنيون).



(القطب المزدوج للماء ⟼، الكهرل المذبذب ⊕—⊖) (6.1)

الجدول 2.1: الحموض الأمينية: ثوابت التفارُق ونقاط تساوي الكهربية في الدرجة 25°م

حمض أميني	pK_1	pK_2	pK_3	pK_4	pI
Alanine	2.34	9.69			6.0
Arginine	2.18	9.09	12.60		10.8
Asparagine	2.02	8.80			5.4
Aspartic acid	1.88	3.65	9.60		2.8
Cysteine	1.71	8.35	10.66		5.0
Cystine	1.04	2.10	8.02	8.71	5.1
Glutamine	2.17	9.13			5.7
Glutamic acid	2.19	4.25	9.67		3.2
Glycine	2.34	9.60			6.0
Histidine	1.80	5.99	9.07		7.5
4-Hydroxyproline	1.82	9.65			5.7
Isoleucine	2.36	9.68			6.0
Leucine	2.36	9.60			6.0
Lysine	2.20	8.90	10.28		9.6
Methionine	2.28	9.21			5.7
Phenylalanine	1.83	9.13			5.5
Proline	1.99	10.60			6.3
Serine	2.21	9.15			5.7
Threonine	2.15	9.12			5.6
Tryptophan	2.38	9.39			5.9
Tyrosine	2.20	9.11	10.07		5.7
Valine	2.32	9.62			6.0
Propionic acid	4.87				
2-Propylamine	10.63				
β-Alanine	3.55	10.24			6.9
γ-Aminobutyric acid	4.03	10.56			7.3

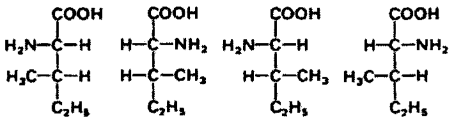
2.3.2.1 التهايؤ والنشاط الضوئي Configuration and Optical Activity

للأحماض الأمينية، باستثناء الغليسين، مركز لاتناظر واحد على الأقل، فهي بالتالي نشطة ضوئياً. ولكل الأحماض الأمينية الموجودة في البروتينات نفس التهايؤ على ذرة الكربون الألفا α-C-atom: فهي تُعدّ أحماضاً أمينية مياسرة L-amino acids أو (S)-amino acids* في نظام *Cahn-Ingold-Prelog system* (باستثناء السيستئين L؛ إنه في السلسلة اليمين (R). وتوجد أيضاً الحموض الأمينية اليمنى (المُيامنة) D-amino acids (أو (R)-amino acids) في الطبيعة، على سبيل المثال، في عدد من البيتيدات المكروبية الأصل:

L-Amino acid (S)-Amino acid   D-Amino acid (R)-Amino acid

(7.1)

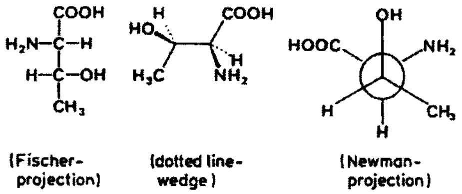
يمتلك الإيزولوسين والثريونين و4-الهيدروكسي برولين ذرّتـي كربون لامتناظرتين، فلكل منها أربع حالات تصاوغية:



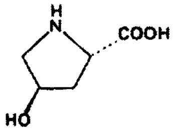
L-Isoleucine (2S:3S)-Isoleucine (Common in proteins)   D-Isoleucine (2R:3R)-Isoleucine   L-allo-Isoleucine (2S:3R)-Isoleucine   D-allo-Isoleucine (2R:3S)-Isoleucine

(8.1)

* من المفضل التسمية D، L للحموض الأمينية كما هي الحال مع تسمية الكربوهيدرات.



(9.1) L-Threonine, (2S : 3R)-Threonine (Common in proteins)



(10.1) L-4-Hydroxyproline, (2S: 4R)-Hydroxyproline (Common in proteins)

الجدول 3.1: الحموض الأمينية: التدوير النوعي ($[\alpha]_D^t$)

الحمض الأميني	جملة المذيب	درجة الحرارة (م°)	$[\alpha]_D$
L-Alanine	0.97 M HCl	15	+14.7°
	ماء	22	+ 2.7°
	3 M NaOH	20	+ 3.0°
L-Cystine	1.02 M HCl	24	−214.4°
L-Glutamic acid	6.0 M HCl	22.4	+31.2°
	ماء	18	+11.5°
	1M NaOH	18	+10.96°
L-Histidine	6.0 M HCl	22.7	+13.0°
	ماء	25.0	−39.01°
	0.5 M NaOH	20	−10.9°
L-Leucine	6.0 M HCl	25.9	+15.1°
	ماء	24.7	−10.8°
	3.0 M NaOH	20	+7.6°

يتأثر التدوير النوعي للأحماض الأمينية في المحلول المائي جداً بـ pH. إذ يبلغ حدّه الأصغر في مجال الباهاء المتعادل ويرتفع بعد إضافة الحموض أو القواعد bases (الجدول 3.1). وثمّة طرق متنوعة لفصل الراسيمات recemates التي توجد عموماً في تخليق الحمض الأميني (قارن 5.2.1). فيستخدم التبلور الإنتقائي لمحلول فوق الإشباع من الراسيمات بعد بذره بمصاوغ مرآتي enantiomer، مثل التبلور التجزيئي للأملاح المصاوغة diastereomeric أو المشتقات الأخرى، مثل أملاح الفينيل إيثيل أمونيوم (S) لحموض الأستيل أمينو N. ويستعمل التخليق اللامتناظر asymmetric في الطرق الإنزيمية، مثل تخليق أنيليدات حمض الأسيل أمينو acylamino acid aniline من حموض الأسيل أمينو والأنيلين بوساطة البابايين:

$$\text{D, L—R—CO—NH—CHR}^1\text{—COOH} \xrightarrow[\text{Papain}]{\text{Aniline}}$$

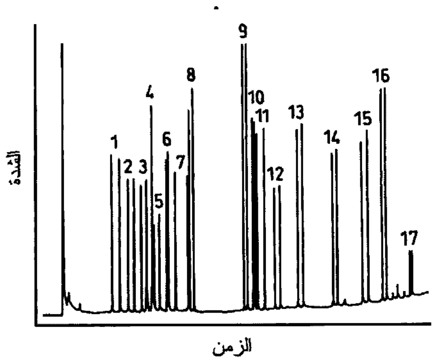
$$\text{L—R—CO—NH—CHR}^1\text{—CO—NH—C}_6\text{H}_5 \qquad (11.1)$$

$$+\,\text{D—R—CO—NH—CHR}^1\text{—COOH}$$

أو الحلمهة اللامتناظرة، مثل تخليق استرات الحمض الأميني بوساطة إنزيمات الإسترِاز، وأميدات الحمض الأميني بوساطة إنزيمات الأميداز أو حموض الأسيل أمينو N بوساطة الأنزيمات الأمينو أسيلاز amino acylases:

$$
\begin{aligned}
&\text{D,L—H}_2\text{N—CHR—COOR}^1 \xrightarrow{\text{Esterase}} \\
&\text{L—H}_2\text{NCHR—COOH} + \text{D—H}_2\text{N—CHR—COOR}^1 \\
&\text{D,L—H}_2\text{N—CHR—CONHR}^1 \xrightarrow{\text{Amidase}} \\
&\text{L—H}_2\text{N—CHR—COOH} + \text{D—H}_2\text{N—CHR—CONHR}^1 \qquad (12.1)\\
&\text{D,L—R—CO—NH—CHR}^1\text{—COOH} \xrightarrow{\text{Acylase}} \\
&\text{L—H}_2\text{N—CHR}^1\text{—COOH} \\
&+\text{D—R—CO—NH—CHR}^1\text{—COOH}
\end{aligned}
$$

يجري كشف الحموض الأمينية D بالاستشراب السائل الرفيع الانجاز الإنتقائي مرآتياً (صورياً) enantioselective HPLC أو بالاستشراب الغازي GC لمشتقات الحمض الأميني اللامتناظرة chiral. ففي الطريقة المطبقة كثيراً، تُنتج المشتقات في عمود precolumn عبر التفاعل مع الأورتوفثالالدهيد o-phthalaldehyde وثيول لامتناظر (قارن 4.2.4.2.1). ويمكن على نحو بديل تحويل الحموض الأمينية إلى أسترات البوتيل لحمض ثلاثي فلورو أستيل أمينو-2- (R,S). وإنّ فصلها بالاستشراب الغازي يَظهرُ في (الشكل 3.1).



الشكل 3.1: الاستشراب الغازي للبنتافلوروبروبانويك N أمينو أسيد N-pentalfuoropropanoyl Dl-amino acid على الـ Chirasil-Val (N-propionyl-L-valine-tert-butylamide-polysiloxane)
(1: D-, L-Ala, 2: D-, L-Val, 3: D-, L-Thr, 4: Gly, 5: D-, L-Ile, 6: D-, L-Pro, 7: D-, L-Leu, 8: D-, L-Ser, 9: D-, L-Cys, 10: D-, L-Asp, 11: D-, L-Met, 12: D-, L-Phe, 13: D-, L-Glu, 14: D-, L-Tyr, 15: D-, L-Orn, 16: D-, L-Lys, 17: D-, L-Trp) (بحسب *Frank* et al.، 1977)

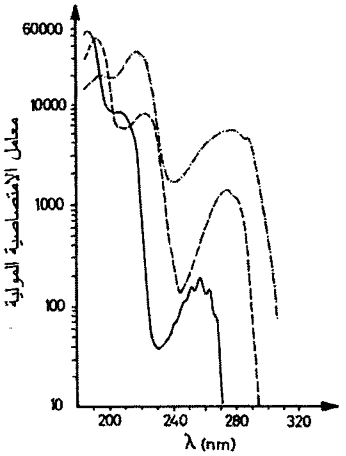
3.3.2.1 الذوبان Solubility

يعد ذوبان الأحماض الأمينية في الماء متغايراً جداً. فإلى جانب البرولين الذوّاب على نحو كبير جداً يُعدّ الهيدروكسي برولين والغليسين والآلانين أيضاً ذوّابة تماماً. أما الحموض الأمينية الأخرى (قارن الجدول 4.1) فهي أقل ذوباناً على نحو كبير، وخصوصاً السيستين والتيروزين القليلا الذوبان. إن إضافة الحموض أو القواعد تحسِّن الذوبان عبر تكوين الملح. كما أنّ وجود الحموض الأمينية الأخرى أيضاً يزيد الذوبان. هكذا، يختلف ذوبان الحموض الأمينية في حلامة البروتين مقارنةً مع ما يلاحظ مع المكونات افرادياً.

لا يعد ذوبان الحموض الأمينية في المذيبات العضوية جيداً جداً بسبب الخصائص القطبية لهذه الحموض. فكل الحموض الأمينية غير ذوابة في الأثير. ولا يذوب في الإيثانول سوى السيستئين والبرولين نسبياً (1.5غ/ 100غ في درجة الحرارة 19°م). لأنّ ذوبان الميثيونين والأرجينين واللوسين في الإيثانول (0.0217غ/100غ؛ 25°م)، وحمض الغلوتاميك (0.00035غ/100غ؛ 25°م)، ويعد كل من الفينيل آلانين والهيدروكسي- برولين والهيستيدين والتريبتوفان شحيحة الانحلال في الإيثانول. أما ذوبان الأيزولوسين في الايثانول الساخن فهي كبيرة نسبياً (0.09غ/100غ في الدرجة 20°م؛ و0.13غ/100غ في الدرجة 78-80°م).

الجدول 4.1: ذوبان الأحماض الأمينية في الماء (غرام/ 100 غرام H_2O)

الحمض الأميني	درجة الحرارة (م°)				
	0	25	50	75	100
L-Alanine	12.73	16.51	21.79	28.51	37.30
L-Asparatic acid	0.209	0.500	1.199	2.875	6.893
L-Cystine	0.005	0.011	0.024	0.052	0.114
L-Glutamic acid	0.341	0.843	2.186	5.532	14.00
Glycine	14.18	24.99	39.10	54.39	67.17
L-Histidine	–	4.29	–	–	–
L-Hydroxy-proline	28.86	36.11	45.18	51.67	–
L-Isoleucine	3.791	4.117	4.818	6.076	8.255
L-Leucine	2.270	2.19	2.66	3.823	5.638
D,L-Methi-onine	1.818	3.381	6.070	10.52	17.60
L-Phenyl-alanine	1.983	2.965	4.431	6.624	9.900
L-Proline	127.4	162.3	206.7	239.0	–
D,L-Serine	2.204	5.023	10.34	19.21	32.24
L-Tryptophan	0.823	1.136	1.706	2.795	4.987
L-Tyrosine	0.020	0.045	0.105	0.244	0.565
L-Valine	8.34	8.85	9.62	10.24	–

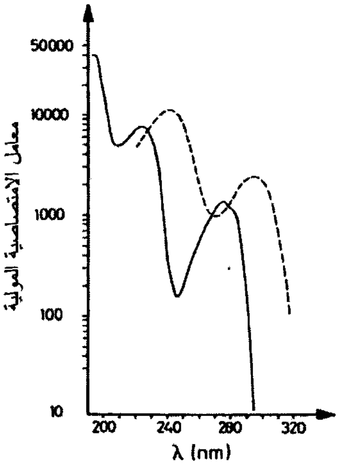


الشكل 4.1: أطياف امتصاص فوق البنفسجية لبعض الأحماض الأمينية (بحسب *Luebke* و*Shroeder* و*Kloss*، 1975). ‑·‑·‑ تريبتوفان، --- تيروزين، —— فينيل آلانين

4.3.2.1 امتصاص الأشعة فوق البنفسجية UV-Absorption

تَمتصُّ الأحماض الأمينية الأورماتية مثل الفينيل آلانين والتيروزين والتريبتوفان في المجال فوق البنفسجي للطيف ويكون الإمتصاص أعظمياً في المجالين 200-230 nm و250-290 nm (الشكل 4.1). وإن تفارق مجموعة الهيدروكسيل OH الفينولية للتيروزين تزيح منحنـــى الامتصاص حوالي 20nm باتجاه أطوال الأمواج الأكبر (الشكل 5.1).

وتُستخدم قراءات الامتصاص عند الموجة 280 لتحديد البروتينات والببتيدات. أمّا الهيستيدين والسيستئين والميثيونين فتمتصّ بين 200-210 نانومول.



الشكل 5.1: طيف امتصاص فوق البنفسجية للتيروزين كمُتأثر بـ pH. (بحسب *Luebke*، *Schroeder* و*Kloss*، 1975) — 0.1 مول/ل HCL، --- 0.1 مول/ل NaOH

4.2.1 التفاعلات الكيميائية Chemical reactions

تُظهر الحموض الأمينية التفاعلات الاعتيادية لكل من حموض الكربوكسيليك والأمينات. إذ تأتـــي نوعية specificity التفاعل بسبب وجود كل من مجموعتـــي الكربوكسيل والأمينو وأحياناً من المجموعات الوظيفية الأخرى. وتُعدّ التفاعلات التـــي تحدث عند 100-220°م، مثل الطبخ والقلي والخبز، وثيقة الصلة جداً بكيمياء الأغذية.

1.4.2.1 أسترة مجموعة الكربوكسيل Esterification of Carboxyl Groups

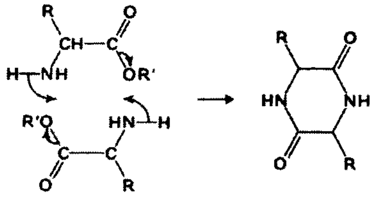
تتأستر الأحماض الأمينية سريعاً عبر التفاعلات المحفّزة بالحمض. إذ يُحصل على هيدروكلوريد الإستر الايثيلي ethyl ester hydrochloride في الإيثانول بوجود حمض الهيدروكلوريك HCl:

$$R{-}\underset{NH_3^{\oplus}Cl^{\ominus}}{CH}{-}COOH + R'{-}OH \xrightarrow{H^{\oplus}} R{-}\underset{NH_3^{\oplus}Cl^{\ominus}}{CH}{-}COOR' + H_2O \qquad (13.1)$$

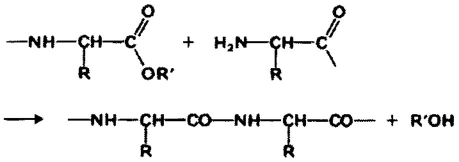
ويُطلق الإستر الحرّ من ملحه بفعل القلوي. ويمكن بعد ذلك فصل مزيج الإسترات الحرة بالتقطير دون تفكّك. فالتقطير التجزيئي للاسترات هو الأساس لطريقة أدخلها *Emil Fischer* لفصل الأحماض الأمينية:

$$R{-}\underset{NH_3^{\oplus}X^{\ominus}}{CH}{-}COOR' \xrightarrow{B} R{-}\underset{NH_2}{CH}{-}COOR' + BH^{\oplus}X^{\ominus} \qquad (14.1)$$

وتنـــزع استرات الأحماض الأمينية الحرّة إلى تكوين ثنائيات الببتيد الحلقية cyclic dipeptides أو عديدات الببتيد ذات السلسلة المفتوحة open-chain polypeptides:



(15.1)



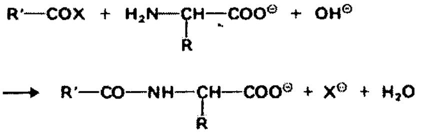
(16.1)

إن إسترات البوتيل الثالثية *tert*-butyl ester، التـي تنشطر سريعاً بالحموض، أو إسترات البنـزيل، التـي تُشطر سريعاً بحمض الهيدروبروميك HBr/ حمض الاسيتيك الثلجي أو بالهدرجة التحفيزية، تستخدم كمجموعات واقية في تخليق الببتيد.

2.4.2.1 تفاعلات مجموعات الأمينو Reaction of Amino Groups

1.2.4.2.1 الأسيلة Acylation

تستخدم مشتقات الحمض الفعالة مثل هالوجينيدات halogenides الحمض أو الأنهيدات (بلاماءات) كعوامل مؤسيلة:

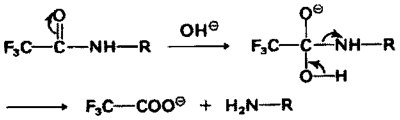


(17.1)

تُعدّ حموض الأسيتيل أمينو N-acetyl amino acids الآن مكونات في الأنظمة الغذائية المقيدة كيميائياً ولتدعيم القيمة البيولوجية للبروتينات النباتية. لأنّ إضافة الحموض الأمينية الحرة للغذاء الذي سيُعامل حتماً بالحرارة لا يخلو من المشاكل. فعلى سبيل المثال، يُكوِّن الميثيونين في وجود السكر المُختزل الميثيونال عبر آلية التدرّك لـ *Strecker*، يمنح طعماً غير مقبول للطعام. ويمكن فقدان القيمة البيولوجية للحموض الأمينية الأخرى، مثل الليزين أو الثريونين، عبر تفاعلات مشابهة. وقد أظهرت اختبارات تغذية الفئران أن الأسيتيل N ميثيونين L (N-acetyl-L-methionine) والأسيتيل N- ثريونين N-acytel-L-(theronine) يمتلكان قيمة تغذوية معادلة للقيمة التغذوية للحموض الأمينية الحرة (هذا صحيح أيضاً عند البشر بالنسبة للميثيونين المؤستَل). ويمكن زيادة معدل نمو الفئران أيضاً على نحو معتَدّ احصائياً بوساطة مشتقات الأسيتيل الألفا α-acetyl أو الـ ε-acetyl أو ثنائي الأسيتيل α,ε-diacetyl للّيزين.

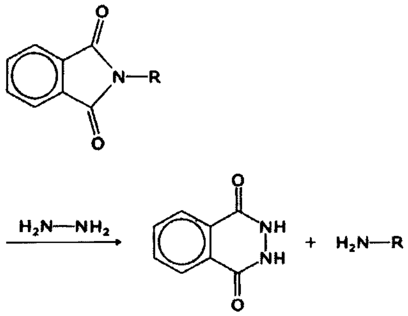
بعض ثمالات الأسيل السهلة الشطر سريعاً ذات أهمية كمجموعات محصِّنة مؤقتة في تخليق الببتيد.

تُزال الثمالة ثلاثي فلورو أسيتيل trifluoroacetyl سريعاً بوساطة الحلمهة المحفَّزَة بقاعدة خفيفة:



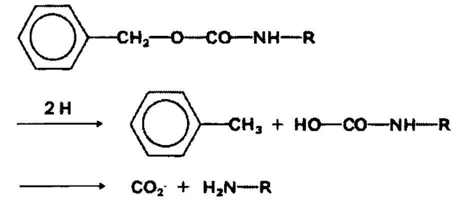
(18.1)

ويمكن شطر الثمالة فثاليل phthalyl بوساطة الهيدرازين hydrazinolysis:

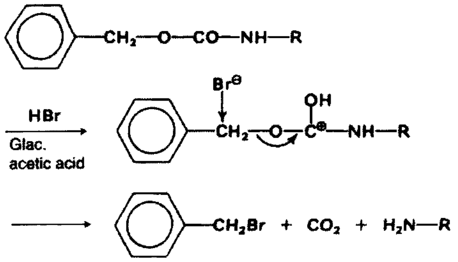


(19.1)

ويمكن إزالة مجموعات البنـــزيل أُكسي كربونيل benzyloxycarbonyl سريعاً بوساطة الهدرجة التحفيزية أو عبر الحلمهة بحمض الهيدروبروميك HBr/ حمض الأسيتيك الثلجي:

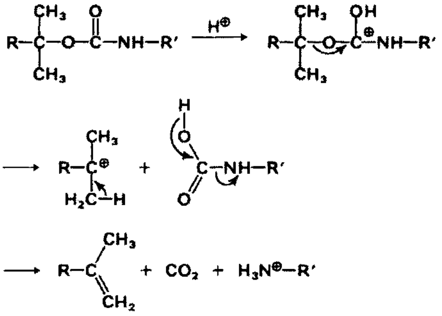


(20.1)



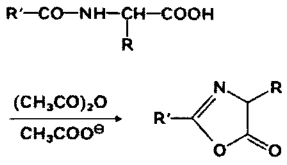
(21.1)

وتُشطر الثمالات ألكوكسي كربونيل الثالثية *tert*-alkoxy carbonyl، مثال، مجموعات البوتيل أكسي كربونيل الثالثية *tert*-butyloxy carbonyl في شروط مُحفَّزة بالحمض:



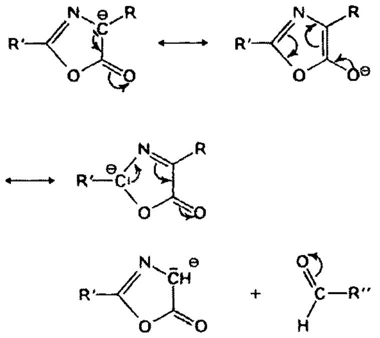
(22.1)

وتُحوَّل مشتقات الأسيـــل N (N-acyl) للحموض الأمينية إلى أُكسازولينونات (azlactones) oxazolinones عبر إزالة الماء:

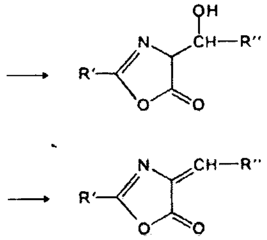


(23.1)

ثمّة منتجات متوسطة تفاعلية جداً تُكوِّن أنيوناً ثابتاً على نحو متصاوغ الوضعة mesomerically، ويستطيع هذا الأنيون أن يتفاعل بعد ذلك، على سبيل المثال، مع الألدهيدات. ويستخدم هذا التفاعل في تخليق الحمض الأمينـــي بدءاً من مركب آزولاكتون الغليسين glycine azlactone كمركب بداية:

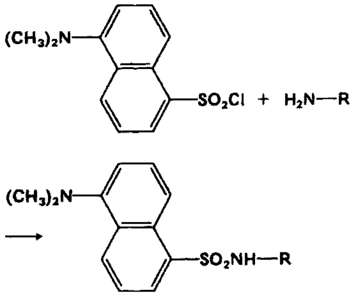


(24.1)



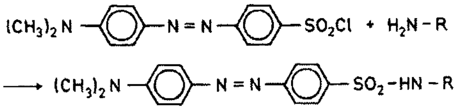
(25.1)

تعدّ أسيلة الأحماض الأمينية مع 5-ثنائي ميثيل أمينو نافثالين-1-سلفونيل كلوريد 5-dimethylaminonaphthalene-1-sulfonyl chloride (كلوريد الدانسيل dansyl chloride، DANS-CL) ذات أهمية تحليلية كبيرة:

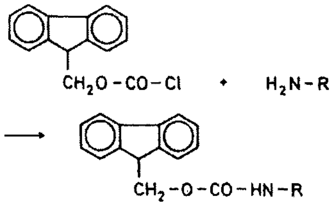


(26.1)

إنّ مشتقات الآريل سلفونيل aryl sulfonyl ثابتة جداً تجاه الحلمهة الحمضية. لهذا، فهي ملائمة لتحديد المجموعات الأمينية الانتهائية N أو مجموعات الأمينو ε الحرة (free ε-amino) للببتيدات أو البروتينات. وإنّ مشتقات الدانسيل Dansyl التـــي تتألّق في ضوء الأشعة فوق البنفسجية ذات محدودية للكشف في مجال النانومول، وهذا أقل مائة مرة مقارنةً مع مشتقات -4,2ثنائي نتروفينيل. وإنّ ثنائي ميثيل أمينو آزوبنـــزين سلفونيل كلوريد (DABS-CL) و9-فلورونيل ميثيل كلوروفوميت (FMOC) يكشفان الحموض الأمينية (قارن الصيغة 27.1 و28.1) متضمنةً البرولين والهيدروكسي برولين. ويمكن تحديد المشتقات المتألقة كمياً بعد فصلها بـــ HPLC.



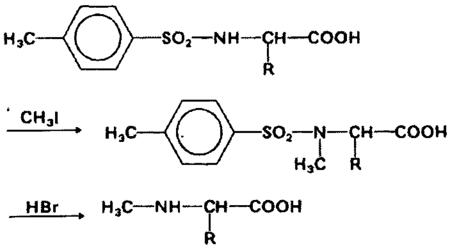
(27.1)



(28.1)

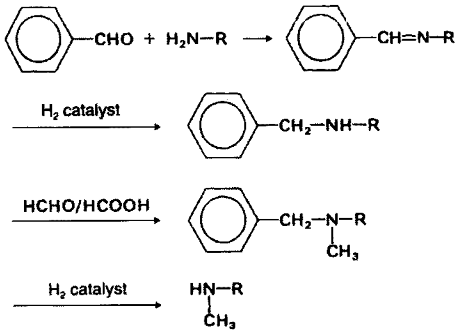
2.2.4.2.1 الألكلة والأريلة Alkylation and Arylation

يُحصل على ميثيل N الحموض الأمينية N-methyl amino acids عبر تفاعل المشتق N-توزيل (N-tosyl) للحمض الأميني مع يوديد الميثيل، متبوعاً بنزع بديل التوزيل بوساطة حمض الهيدروبروميك HBr:



(29.1)

ويمكن تكوين مركب الميثيل N (N-methyl) أيضاً عبر مثيلة المشتق البنزيليديني benzylidene للحمض الأميني، المتكوّن بدئياً عبر تفاعل الحمض الاميني مع البنزالدهيد. بوساطة الـ HCHO/HCOOH ثم تُزال مجموعة البنزيل عبر إزالة الهيدروجين hydrogenolysis:



(30.1)

ويُحصل على الحموض الأمينية ثنائية الميثيل dimethyl amino acids عبر التفاعل مع الفورمالدهيد formaldehyde، متبوعاً بالإختزال بوساطة بوروهيدريد الصوديوم sodium borohydride

$$2HCHO + H_2N{-}R \xrightarrow[\text{pH 9, 0 °C}]{NaBH_4} (CH_3)_2N{-}R \qquad (31.1)$$

تُعدّ التفاعلات المناسبة مع البروتينات وسائل لتحصين المجموعات الأمينية ε (ε-amino groups)، وبالتالي تجنب تخرّبها في الغذاء عبر تفاعل *Maillard* (قارن 2.2.6.4.1).

إنّ التفاعل المباشر للحموض الأمينية مع الكواشف المُمثيلة، مثال، يوديد الميثيل أو سلفات ثنائي الميثيل dimethyl sulphate، يجري من خلال المركبات وحيدة الميثيل أو ثنائية الميثيل إلى المشتقات الثلاثية الميثيل (أو عموماً مشتقات الثلاثية الألكيل N) التي يشار إليها بالبيتائينات betaines:

$$H_2N{-}\underset{R}{\underset{|}{C}}H{-}COOH \xrightarrow{CH_3I} (CH_3)_3N^{\oplus}{-}\underset{R}{\underset{|}{C}}H{-}COO^{\ominus} \qquad (32.1)$$

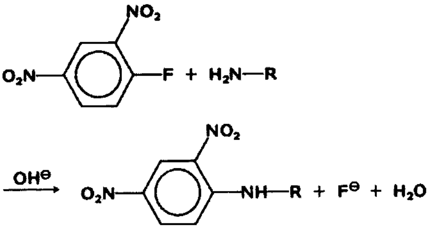
وكما هو ملاحظ في (الجدول 5.1)، تنتشر البيتائينات على نحو واسع في المملكتين الحيوانية والنباتية.

إنّ اشتقاق الحموض الأمينية عبر التفاعل مع 1-فلورو -4,2-ثنائي نتروبنزين (FDNB) يعطي المشتقات 4,2 ثنائي نتروفينيل N الأحماض الأمينية N-2,4-dinitrophenyl amino acids (DNP-amino acids)، وهي مركبات صفراء تتبلور سريعاً. وهذا التفاعل هام في توسيم الثمالات المطرافية للنتروجين في الحموض الأمينية N-terminal amino acid residues

والمجموعات الأمينية الحرة ε (free ε-amino groups) الموجودة في الببتيدات والبروتينات؛ وإن الأحماض الأمينية -DNP (DNP aminoacids) ثابتة ضمن شروط الحلمهة الحمضية (قارن الصيغة 33.1).

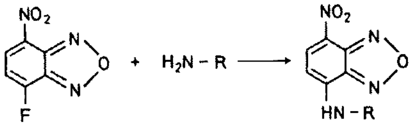
الجدول 5.1: وجود الحموض الأمينية الثلاثية الميثيل $(CH_3)_3N^+$-CHR-COO^- (البيتائينات)

الحمض الأميني	البيتائين	الوجود
الآلانين البيتا β-alanine	هوموبيتائين Homobetaine	خلاصة اللحم
حمض غاما أمينو بوتيريك	أكتينين Actinine	الرخويات (المحارة)
غليسين	بيتائين	شمندر السكر، وعينات أخرى من الأصل الحيواني والنباتي
هيستيدين	هيرسينين Hercynine	الفطور Mushrooms
حمض بيتا هيدروكسي غاما أمينو بوتيريك β-Hydroxy-γ- amino butyric acid	كارنيتين Carnitine	النسيج العضلي للثدييات، الخميرة، نتاش الحنطة، السمك، الكبد، المُصالة whey، الرخويات (المحارة)
4-هيدروكسي برولين	بيتونيسين Betonicine	فول البحّار Jack beans
البرولين Proline	ستاكيدرين Stachydrine	بط اليابان Stachys، ورق البرتقال، قشر الليمون، البرسيم، رشاشيّة الرز Aspergillus oryzae



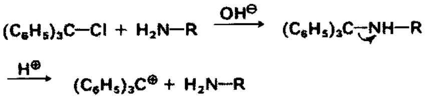
(33.1)

ثمّة كاشف أريَلَة arylation آخر هو 7-فلورو-4-نترو-بنـــزو-2-أُوكسا-1,3-ديازول (NBD-F)، ويُستخدم أيضاً كمركب كلوريدي (NBD-CL)، ويؤدي إلى مشتقات مناسبة لتحليل الحمض الأميني عبر الفصل بـ HPLC:



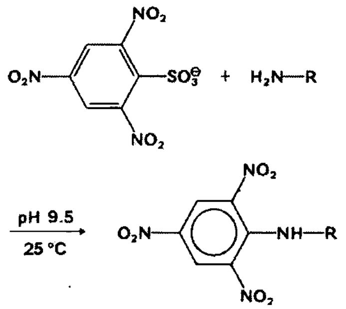
(34.1)

إنّ تفاعل الحموض الأمينية مع كلوريد ثلاثي فينيل الميثيل triphenylmethyl chloride (tritylchloride) يعطي مشتقات التريتيل N (N-trityl)، وهي ثابتة قلوياً. ولكنّ المشتق يُشطر في وجود الحمض، معطياً كاتيون ثلاثي فينيل الميثيل والحمض الأميني الحرّ:



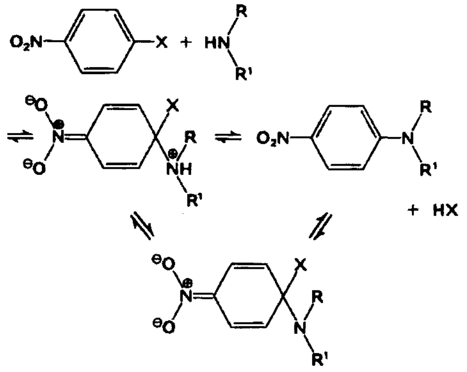
(35.1)

ويُعدّ التفاعل مع حمض ثلاثي نتروبنـــزين السلفونيك trinitrobenzene sulfonic acid أيضاً ذا أهمية تحليلية. إذ يعطي مشتق أصفر اللون يمكن استخدامه في تحديد البروتين بمقياس الطيف الضوئي:



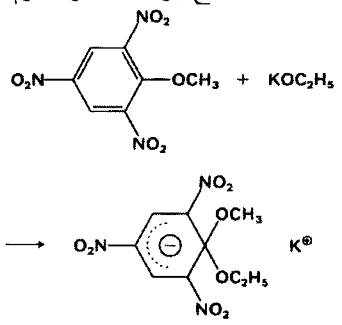
(36.1)

إنّ تفاعل الإستبدال الأروماتـــي الأليف النواة يجري خلال منتَج إضافي متوسط (معقد ميسنهيمَر Meisenheimer complex). إنه يحدث ضمن شروط خفيفة فقط عند تثبيت بنية حلقة البنـــزين عبر الاستبدالات الساحبة للإلكترون على الحلقة (قارن 37.1).



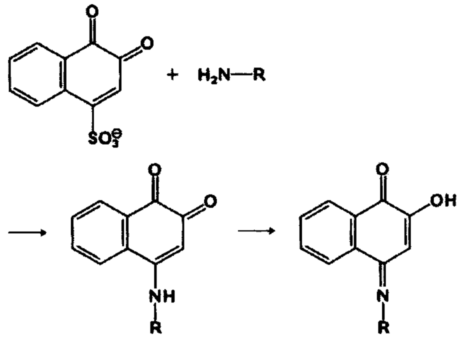
(37.1)

لقد تأكدت صحة تكوين معقد ميسنهيمر عبر عزل المنتج الإضافي من تفاعل 2,4,6-ثلاثي نتروأنيسول (2,4,6-trinitroanisole) مع إثوكسيد البوتاسيوم potassium ethoxide (قارن الصيغة 38.1).



(38.1)

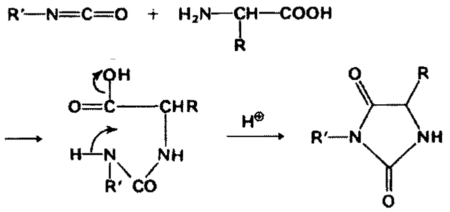
وثمّة تفاعل مضاهئ يحدث مع حمض 1,2-نافثوكينون-4-سلفونيك (1,2-naphthoquinone-4-sulfonic acid) (كاشف فولين *Folin* reagent) ولكن، يظهر لون أحمر بدلاً من اللون الأصفر:



(39.1)

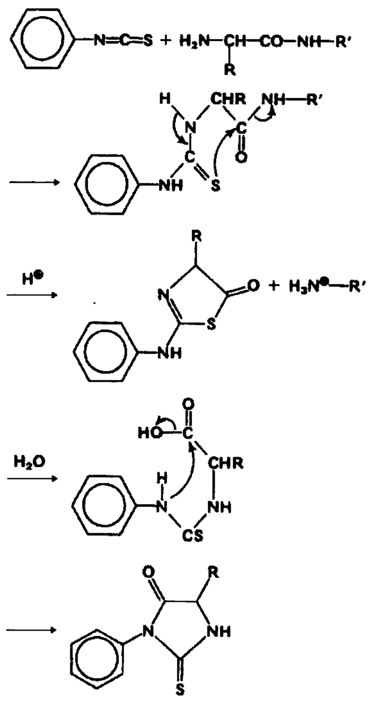
3.2.4.2.1 مشتقات الكرباموبل والثيوكرباموبل Carbamoyl and Thiocarbamoyl Derivatives

تتفاعل الأحماض الأمينية مع الإيزوسيانات لتعطي مشتقات الكرباموبل التي تتحلقن إلى مركبات 4,2-ثنائي أوكسو إيميدازوليدين (هيدانتوينات hydantoins) عبر الغلي في وسط حمضي:

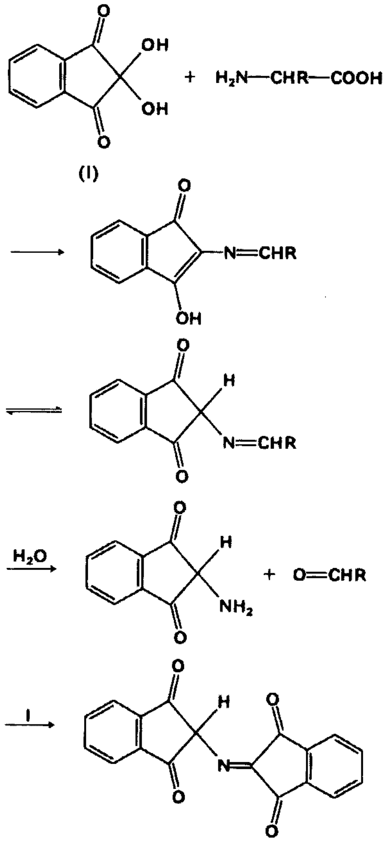


(40.1)

إن التفاعل المناسب مع الفينيل إيزوثيوسيانات phenylisothiocyanate يستطيع أن يُدرِّك الببتيد بأسلوب تدريجي (تدرّك إدمَنْ Edman degradation). وهذا التفاعل ذو أهمية كبيرة لتبيين تسلسل الحمض الأميني في السلسلة الببتيدية، لأنّ مشتق الفينيل ثيوكاربامويل (PTC-peptide) المتكوِّن في الخطوة الأولى (الاقتران coupling) يُشطر على نحو غير حلمهي في الخطوة الثانية (الشطر cleavage) بوساطة حمض ثلاثي فلورو أسيتيك إلى أنيلينوثيازولينون anilinothiazolinone كمشتق للنهاية المطرافية النتروجينية للحمض الأميني N-terminal amino acid وبقية الببتيد الذي يُقَصِّر لاحقاً. ولا يُعدّ الثيازولينون مناسباً لاستعراف المطراف النتروجيني للحمض الأميني، وبسبب عدم ثباتيته، ولهذا - بعد الفَصْل من باقي الببتيد، في الخطوة الثالثة (التحويل conversion) - يُحوَّل في حمض الهيدروكلوريك المائي aqueous HCl عبر فينيل ثيوكاربامويل الحمض الأميني phenylthiocarbamoyl amino acid إلى فينيل - ثيوهيدانتوين phenyl-thiohydotion، بينما تُلَقَّمْ بقية الببتيد في حلقة جديدة.



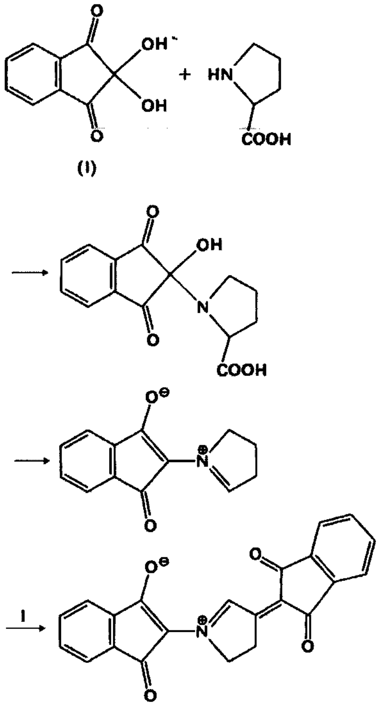
(41.1)



(42.1)

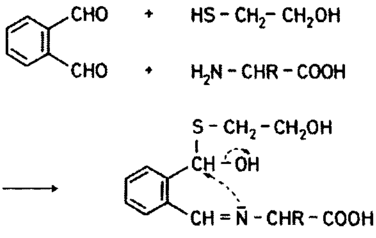
4.2.4.2.1 التفاعلات مع مركبات الكربونيل Reactions with Carbonyl Compounds

تتفاعل الحموض الأمينية مع مركبات الكربونيل، مكونةً الآزوميثينات azomethines. فإذا احتوى مركب الكربونيل مجموعة ساحبة للإلكترون، مثال، مجموعة الكربونيل الثانية، يحدُث نقل الأمين ونزع الكربوكسيل. ويُعرَف هذا التفاعل بتدرّك *Strecker* ويقوم بدور في الغذاء لأن الغذاء يمكن أن يكون مصدراً وفيراً للمركبات الثنائية الكربونيل التـــي تنتُج عن تفاعل *Maillard* (قارن 7.4.4.2.4). وتُعدّ الألدهيدات المتكوّنة من الحموض الأمينية (ألدهيدات *Strecker*) مركبات ذات شذا/عبير aroma (قارن 5.3.1.1) ويُعدّ تفاعل النينهيدرين حالة خاصّة من تدرّك ستركر. وهو تفاعل هام في التحديد الكمّي للحموض الأمينية باستخدام مقياس الطيف الضوئي (قارن الصيغة 42.1) وتقع حدود الكشف بين 1-0.5 نانومول. ويكون للون الأزرق – البنفسجي الناتج حدّ أعظمية للإمتصاص عند 570 نانومتر. ويعطي البرولين مركباً أصفر اللون ذا طول موجة أعظمياً للامتصاص λ_{max} = 440 نانومتر (الصيغة 43.1)

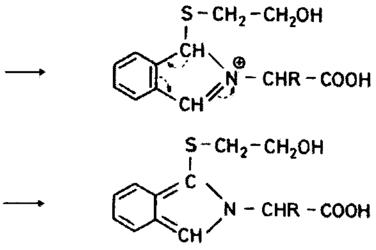


(43.1)

أمّا تفاعل الحموض الأمينية مع الأوروفثال ثنائي الألدهيد o-phthaldialdehyde (OPA) والميركبتوإيثانول فيعطي مشتقات الإيزونيدول المتألقة (طول موجة الإثارة λ_{ex} = 330 نانومتر، وموجة الإصدار/البث λ_{em} = 455 نانومتر) (الصيغة a44.1)

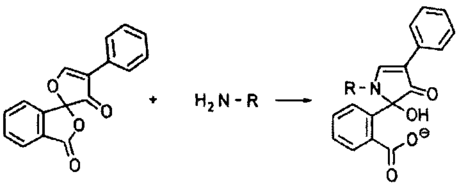


(a44.1)



(b44.1)

تستخدم هذه المشتقات لتحليل الحمض الأميني عبر الفصل الاستشرابي HPLC separation. ويستخدم الثيول اللامتناظر، مثال، N-إيزوبوتيريل-L-سيستئين (N-isobutyryl-L-cysteine)، وبدلاً من الميركبتو إيثانول، في كشف الحموض الأمينية-D. ويقع حدّ الكشف عند 1بيكومول (1 pmol). ويُعدّ حمض الأسبارتيك الراسيمي/المترازم على نحو سريع علامة ملائمة جداً. وتتمثّل إحدى مساوئ هذه الطريقة في عدم إمكانية كشف البرولين والهيدروكسي برولين. فتُطبّق هذه الطريقة، كمثال، في تحليل عصائر الفاكهة، التي تشير فيها التراكيز الكبيرة للحموض الأمينية D (المُيَمِّنة) إلى التلوث الجرثومي أو إلى استخدام عصائر مركزة جداً. وعلى النقيض من هذا، فإن التراكيز الخفيضة جداً من الحموض الأمينية D في الأغذية المتخمّرة (الجبن، وصلصات فول الصويا والسمك، وخلّ النبيذ) تشير إلى تزييفات (تقليدات) غير متخمرة. يتفاعل الأمين المتألّق fluorescamine مع الأمينات الأولية والحموض الأمينية – في درجة حرارة الغرفة ضمن الشروط القلوية – ليكوّن بيروليدونات pyrrolidones متألقة (λ_{ex} = 390 نانومتر، λ_{em} = 474 نانومتر). ويقع حدّ الكشف عند 50-100 بيكومول:



(45.1)

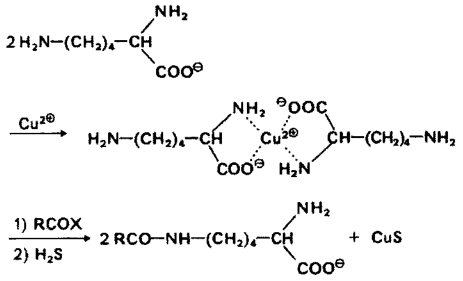
أما الكاشف الزائد فيتحلمه سريعاً جداً إلى مركبات ذوابة في الماء غير متألقة.

3.4.2.1 التفاعلات التي تكتنف مجموعات وظيفية أخرى Reactions Involving Other Functional Groups

من أهم هذه التفاعلات، تلك التي تُحصَر (تُقَيَّدُ) فيها مجموعات الألفا أمينو α-amino والألفا كربوكسيل α-carboxyl، وهي التفاعلات التي تحدث مع الببتيدات والبروتينات. وسوف نتناول هذه التفاعلات بالتفصيل في المقاطع التي تتطرّق إلى تحوير (تعديل) البروتينات (قارن 4.4.1 و2.6.4.1). أمّا التفاعلات الهامة بالنسبة للحموض الأمينية الحرة فسنتناول عدداً منها في المقاطع التالية.

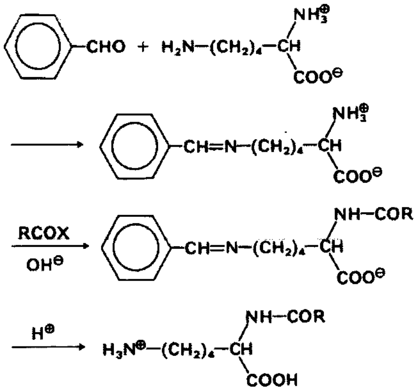
1.3.4.2.1 الليزين Lysine

يمكن إنجاز التفاعل الإنتقائي مع أيّ من مجموعتي الأمينو في الليزين. فالأسيلة الإنتقائية لمجموعتي ε-أمينو (ε-amino) ممكنة باستخدام معقد الليزين والنحاس lysine-Cu^{2+} complex كمتفاعل:



(46.1)

أما التفاعل الإنتقائي مع مجموعة الألفا أمينو α-amino فيمكن باستخدام مشتق البنـــزيلدين benzylidene:

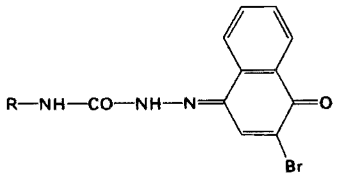


(47.1)

ويُعدّ ε-N-بنـــزيلدين-L-ليزين وε-N-ساليسيلدين-L-ليزين فعالين مثل الليزين الحر في اختبارات نمو الفئران بالإطعام. أمّا تفاعلات الإسمرار browning لهذين المشتقّين فقد جرى تثبيطها على نحو قوي، فهي بالتالي ذات أهمية بالنسبة لإغناء الطعام بالليزين.

2.3.4.2.1 الآرجينين Arginie

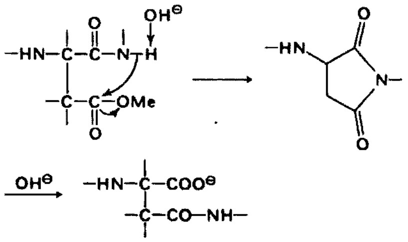
تعطي مجموعة الغوانيديل في الآرجينين، في وجود α-نافتول α-naphthol والهيبوبروميت، مركباً أحمر اللون له البنية التالية:



(48.1)

3.3.4.2.1 حمض الأسباريك وحمض الغلوتاميك Aspartic and Glutamic Acids

يمكن استخدام معدل الأسترة السريع لمجموعتـــي الكربونيل β وγ من أجل التفاعلات الانتقائية. ومن جهة ثانية، تتحلمه مجموعتا الكربونيل البيتا والغاما على نحو أسرع في الحلمهة المحفّزة بالحمض لأن إعطاء البروتون protonation يجري تسهيله عبر جعل مجموعة الأمونيوم على بُعد أكثر من مجموعة الكربوكسيل. أمّا الحلمهة المحفّزة بالقلوي لإسترات الميثيل أو الإيثيل لحمض الأسبارتيك أو الغلوتاميك المرتبطين بالببتيدات فينتج عنها تكوين الأيزوببتيدات isopeptides.

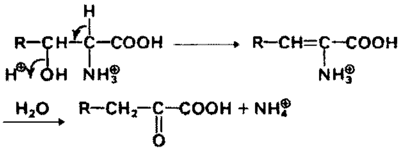


(49.1)

إنّ نزع الكربوكسيل من حمض الغلوتاميك يعطي حمض الغاما أمينو بوتيريك γ-amino butyric acid. وهذا المركب، الموجود أيضاً في الخمر (راجع 9.6.2.20)، هو ذو مذاق حامض ويمنح شعوراً جافاً في الفم في التراكيز التـي تفوق عتبة تمييزه (0.002 ميلي مول/ل).

4.3.4.2.1 السيرين والثريونين Serine and Threonine

تعطي الحلمهة الحمضية أو القلوية للبروتين حموض الألفاكيتو α-keto acids عبر الإزالة البيتا β-elimination لجزيء الماء:

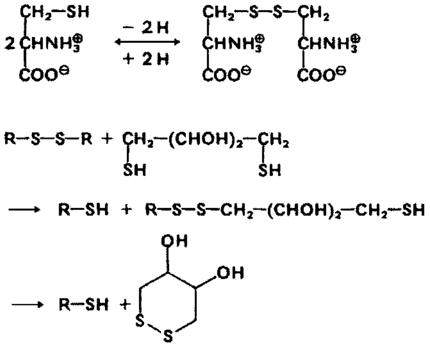


(50.1)

بهذه الطريقة يستطيع حمض الألفاكيتوبوتيريك α-ketobutyric acid، المتكوّن من الثريونين، إعطاء حمض أمينـي آخر، هو حمض الألفا أمينو بوتيريك، عبر تفاعل نقل الأمين. ويُعدّ التفاعل 51.1 مسؤولاً عن فقدان حموض الهيدروكسي أمينو hydroxyl amino acids أثناء حلمهة البروتين. وإنّ التقويمات التـي يعوّل عليها في وجود هذه الحموض الأمينية يُحصل عليها عبر حلمهة البروتين لمدد متغيرة من الزمن واستيفاء النتائج تجاه الزمن صفر.

5.3.4.2.1 السيستئين والسيستين Cysteine and Cystine

يُحوَّل السيستئين سريعاً إلى ثنائي سلفيد disulfide، سيستين، حتـى ضمن شروط الأكسدة الخفيفة، مثل المعاملة باليود أو سداسي سيانو حديدات البوتاسيوم botassium hexacyanoferrate (III). وإن اختزال السيستين إلى سيستئين ممكنة باستخدام بوروهيدريد الصوديوم sodium borohydride أو كواشف الثيول (مركبتو إيثانول، ثنائي ثيوثريتول):



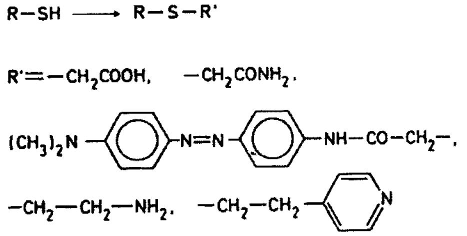
(51.1)

وإنّ ثابتـي التوازن لاختزال السيستين في pH 7 ودرجة الحرارة 25°م بالمركبتو إيثانول أو ثنائي ثيوثريتول هما 1 و10^4 على الترتيب.

تعطي الأكسدة القوية للسيستئين، مثال، مع حمض البيرفورميك performic acid حمض السلفونيك sulfonic acid وحمض السيستئيك cysteic acid المناسبين.

$$\left.\begin{array}{l} R-SH \\ R-S-S-R \end{array}\right] \xrightarrow{HCOOOH} R-SO_3H \qquad (52.1)$$

يعطي تفاعل السيستئين مع العوامل المؤلكلة alkylating agents مركبات الثيوأثير thioethers. ويُعدّ حمض اليودوأسيتيك iodoacetic acid، والإندوأسيتاميد indoacetamide، وثنائي ميثيل أمينو آزوبنـــزين أيودوأسيتاميد، والإيثيلين إيمين و4-فاينيل بيريدين، أكثر العوامل المؤلكلة استخداماً:



(53.1)

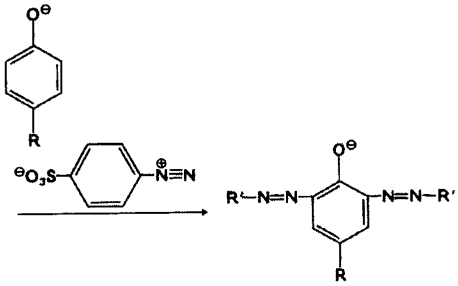
Methionine الميثيونين 6.3.4.2.1

يؤكسد الميثيونين سريعاً إلى سلفوكسيد sulfoxide ثم إلى سلفون sulfone. ويؤدي هذا التفاعل إلى فقدان هذا الحمض الأمينـــي الأساسي أثناء معالجة الأغذية:

$$R-S-CH_3 \longrightarrow R-\overset{O}{\overset{\|}{S}}-CH_3 \longrightarrow R-\underset{O}{\underset{\|}{\overset{O}{\overset{\|}{S}}}}-CH_3 \qquad (54.1)$$

Tyrosine التيروزين 7.3.4.2.1

يتفاعل التيروزين، مثل الهيستيدين، مع حمض السلفانيليك المُديَّز diazotized sulfanilic acid (كاشف Pauly). التفاعل هو مركب آزو أحمر اللون.



(55.1)

4.4.2.1 تفاعلات الحموض الأمينية بدرجات الحرارة المرتفعة
Reactions of Amino Acids at Higher Temperatures

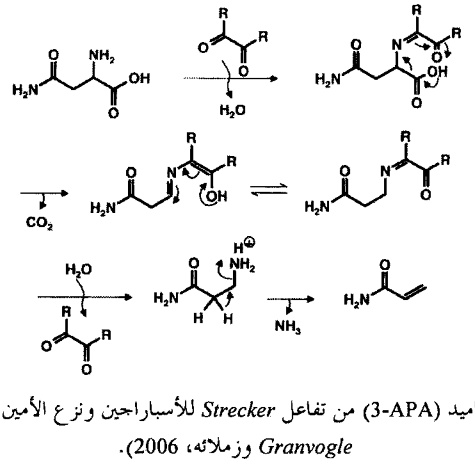
إنّ التفاعلات بدرجات الحرارة المرتفعة هامة أثناء تحضير الطعام. فالقلي والشوي والغلي والخَبْزُ يُظهر الروائح النموذجية للأطعمة الكثيرة التـــي تشارك فيها الحموض الأمينية كطلائع. إذ أظهرت الدراسات على الطعام وفي نظم نموذجية بأنّ الروائح المميِّزة تتكون عبر تفاعل *Maillard* وأنّها نواتج لاحقة، على نحو خاص، للسيستئين، والميثيونين، والأورنيثين والبرولين (قارن 3.9.12).

1.4.4.2.1 الأكريلاميد Acrylamide

يُعدّ المركب السام الأكريلاميد واحداً من المركبات الطيارة المتكونة أثناء تسخين الطعام (قارن 3.7.9). وقد أظهرت التجارب النموذجية أنه يُنتج في تفاعلات الأسباراجين asparagene مع الكربوهيدرات المختزلة أو من المركبات الناتجة عن الشطر (مثال، 2-بوتان دايون 2-butandione و2-أوكسوبروبانال).

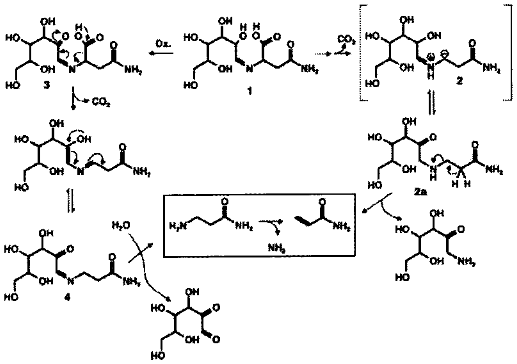
يُعزَّز هذا التكوين بدرجات حرارة > 100°م و/أو فترات زمنية أطول. وقد أظهرت التجارب في نظم نموذجية زيادة الاكريلاميد في المنتجات عندما بَلَغتَ قيمة الأسباراجين 0.1-1 مول% تقريباً. يكوِّن السيستئين والميثيونين أيضاً الأكريلاميد في وجود الغلوكوز، ولكن المنتجات تُعدّ أقل مقارنة مع ما ينتج من الأسباراجين. كما يُنتج التفاعل الحراري للأكرولين acrolein مع الأمونيا الأكريلاميد أيضاً، ولكن بمقادير صغيرة فقط أيضاً.

وبالرغم من أنّ تدرُّك الأسباراجين بوساطة شطر الـ CO_2 والـ NH_3 يعطي الأكريلاميد مباشرةً، ومن وجهة نظر القياس العنصري stoichometric الصرف فإن مسار تكوينه معقد تماماً. في الواقع، ثمّة فرضيات متنوعة لآلية هذا التكوين. فقد لوحظ إنتاج مقادير ملموسة من 3-أمينوبروبيوناميد من تفاعل الأسباراْجين مع مركبات α-دي كاربونيل α-dicarbonyl مع تكوين أساس *Schiff* ونزع كربوكسيل لاحق وحلمهة في مجرى تفاعل *Strecker* (الشكل 6.1)، وقد أمكن في الدراسات النموذجية والتجارب الإضافية على الأغذية (الكاكاو والجبن) ملاحظة حدوث شطر الأمونيا من 3-أمينو بروبيوناميد على نحو سهل نسبياً بدرجات الحرارة العالية، حتـــى في غياب الكربوهيدرات، مؤدياً إلى منتجات كبيرة جداً من الأكريلاميد (> 60 مول %). لهذا، فإنّ 3-أمينو بروبيوناميد، الذي يؤخذ كأمين حيوي المنشأ من الأسباراجين، يُمثّل متوسِّطاً عابراً في تكوين الأكريلاميد في الأغذية، وفي نفس الوقت، جرى استعراف هذا المركب أيضاً في الأغذية مختلفة.

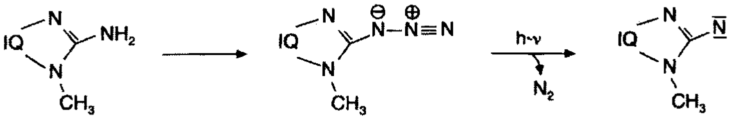


الشكل 6.1: تكوين 3-أمينو بروبيوناميد (3-APA) من تفاعل *Strecker* للأسباراجين ونزع الأمين اللاحق وتكوين الأكريلاميد (بحسب *Granvogle* وزملائه، 2006).

تبدأ الآلية الأخرى (الشكل 7.1، يميناً) من التفكك المباشر لأساس *Schiff* الناتج من الكربوهيدرات المختزل والأسباراجين عبر متوسطات كيميائية غير قابلة للكشف التحليلي. ويعتقد أن الناتج المتكوِّن عبر نزع الكربوكسيل من أساس *Schiff* يتفكَّك مباشرة مع شطر الرابطة C-N ليعطي الأكريلاميد و1-أمينو-2-هيكسولوز. أما الآلية المفترضة الأخرى (الشكل 7.1، يساراً) فهي أكسدة أساس *Schiff* ونزع الكربوكسيل لاحقاً. ويتكون هنا متوسط كيميائي يستطيع التفكُّك إلى 3-أمينوبروبيوناميد بعد الأينلة enolization والحلمهة. ومن ثم يجري تحويل 3-أمينو بروبيوناميد إلى أكريلاميد بعد شطر الأمونيا.



الشكل 7.1: مسار التفاعل من أساس شيف للأسباراجين والغلوكوز، التـــي تُنتج الأكريلاميد (بحسب *Stadler* وزملاءه، 2004 و*Granvogal* وزملاءه، 2006)



(56.1)

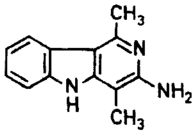
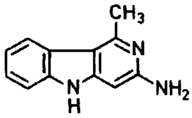
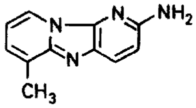
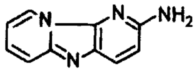
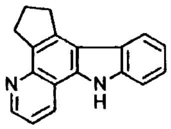
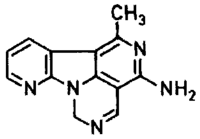
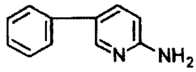
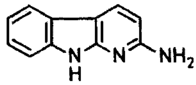
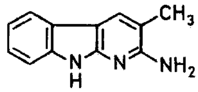
2.4.4.2.1 المركبات المُطفّرة متغايرة الحلقة Mutagenic Heterocyclic Compounds

لوحظ في أواخر السبعينيات أن أجزاء بروتينات السطح المتفحِّم للسمك المشوي واللحوم المشوية وما يُلتقط من التكثيف الدخانـــي في الشواء تمتلك تأثيراً مطفّراً كبيراً في الاختبارات المكروبية (الذُّرِّية "لسلالة" للاختبارات TA98 للسلمونيلة التيفية الفأرية). ففي الاختبارات النموذجية يمكن برهان أن الحلالات الحرارية pyrolyzates للحموض الأمينية والبروتينات مسؤولة عن ذاك التأثير. ويضع (الجدول 6.1) قائمة بالمركبات المطفّرة المعزولة من الحلالات الحرارية للحموض الأمينية. إنها البيريدو إندولات pyridoindoles والبيرو إيدويميدازولات pyridoimidazoles ورباعي-آزافلوروأنثينات tetra – azalfuoroanthenes.

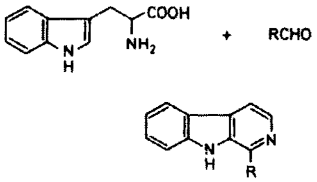
ووجد في نفس الوقت أنّ المركبات المطفّرة من حموض أمينية وبروتينات تتكوَّن أيضاً في درجات حرارة منخفضة. فالمركبات الموجودة في (الجدول 7.1) حُصل عليها من خلاصة اللحم، واللحم المقلي جداً، والسمك المشوي والخلطات النموذجية المسخنة التـــي أساسها الكرياتين، وحمض أمينـــي (غليسين، آلانين، ثريونين) وغلوكوز. وكانت في جزئها الأكبر إيميدازو كينولينات imidazoquinolines وإيميدازوكينوكسالينات imidazoquinoxalines. وكانت تراكيزها الأعلى (مكروغرام/كيلوغرام) موجودة في خلاصة اللحم IQ (15-0)، MeIQ (6-0)، MeIQX (80-0). وقد أظهرت تجربة نموذجية توجهت نحو العمليات الحاصلة في اللحم أنّ الأمينات المتغايرة الحلقة قابلة للكشف عند درجات الحرارة حول 175°م بعد 5 دقائق فقط. وقد افتُرض أنها تتكون من الكرياتينين، والمنتجات اللاحقة لتفاعل *Maillard* (البيريدينات، والبيرازينات، قارن 3.4.4.2.4) وحموض أمينية كما تُلاحظ في (الشكل 8.1).

تستند السمية على الوظيفة الأمينية متغايرة الحلقة العطرية. وتُعدّ الأمينات سامة جينياً genotoxic بعد التحوّل الاستقلابـــي التأكسدي إلى مركب أليف جداً للإلكترون electrophile، مثال، نيترين nitrene. ويجري تخليق النترينات من هذا النمط من أجل التجارب النموذجية كما هو ملاحظ في الصيغة 56.1. ووفقاً لهذه التجارب، فإنّ الـــ MeIQ والـــ IQ والـــ MeIQ على نحو خاص ذات سمية جينية ممكنة. ويمكن نزع الأمين من المركبات الموجودة في (الجدول 6.1) بوساطة التتريت nitrite في محلول حمضي ضعيف وبالتالي إزالة فعاليتها.

الجدول 6.1: المركبات المطفّرة من الحلالات الحرارية للحموض الأمينية والبروتينات.

البنية	المركب الحلالي الحراري	الشكل المختصر	المركب المطفر
	Tryptophan	Trp-P-1	3-Amino-1,4-dimethyl-5H-pyrido[4,3-*b*]indole
	Tryptophan	Trp-P-2	3-Amino-1-methyl-5H-pyrido[4,3-*b*]indole
	Glutamic acid	Glu-P-1	2-Amino-6-methyldipyrido[1,2-*a*:3',2'-*d*]imidazole
	Glutamic acid	Glu-P-2	2-Aminodipyrido[1,2-*a*:3',2'-*d*] imidazole
	Lysine	Lys-P-1	3,4-Cyclopentenopyrido[3,2-*a*] carbazole
	Ornithine	Orn-P-1	4-Amino-6-methyl-1H-2,5,10,10*b*-tetraazafluoranthene
	Phenylalanine	Phe-P-1	2-Amino-5-phenylpyridine
	Soya globulin	AαC	2-Amino-9H-pyrido[2,3-*b*] indole
	Soya globulin	MeAαC	2-Amino-3-methyl-9H-pyrido[2,3-*b*] indole

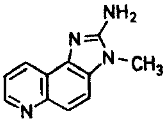
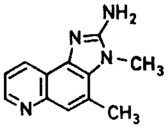
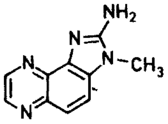
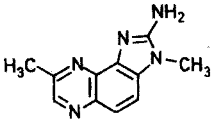
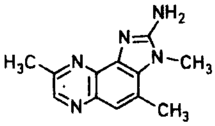
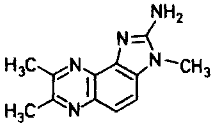
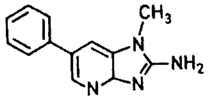
تُعرف الكاربولينات البيتا الـ β-carbolines norharmane (I، R=H) والـ harmane (I، $R=CH_3$) جيداً كمكوّنات لدخان التبغ. وإنها تتكوّن عبر تفاعل التريبتوفان والفورمالدهيد أو الأسيتالدهيد:



I

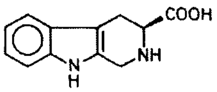
(57.1)

الجدول 7.1: المركبات المطفِّرة من الأغذية المسخَّنة المتنوعة ومن الجملة النموذجية.

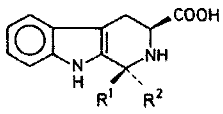
المركب المطفر	الشكل المختصر	مجموعة النموذج الغذائي[a]	البنية
2-Amino-3-methylimidazo-[4,5-*f*]quinoline	IQ	1,2,3	
2-Amino-3,4-dimethylimidazo-[4,5-*f*]quinoline	MeIQ	3	
2-Amino-3-methylimidazo-[4,5-*f*]quinoxaline	IQx	2	
2-Amino-3,8-dimethylimidazo-[4,5-*f*]quinoxaline	MeIQ2x	2,3	
2-Amino-3,4,8-trimethyl-imidazo-[4,5-*f*]quinoxaline	4,8-Di MelQx	2,3,5,6	
2-Amino-3,7,8-trimethyl-imidazo-[4,5-*f*]quinoxaline	7,8-Di MelQx	4	
2-Amino-1-methyl-6-phenyl-imidazo[4,5-*b*]pyridine	PhIP	2	

[a] 1. خلاصة اللحم؛ 2: اللحم المشوي؛ 3: السمك المشوي؛ 4: الخلطة النموذجية من الكرياتينين والغليسين والغلوكوز؛ 5: مثل 4 لكن مع الآلانين؛ 6: مثل 4، لكن مع الثريونين

إنّ حمض رباعي هيدرو-بيتا-كاربولين-3-كاربوكسيليك (II) و(3S و1S)-(III) و(3S و1R)-حمض ميثيل رباعي هيدرو-بيتا-كاربولين-3-كاربوكسيليك (IV) جرى كشفها في الجعة/البيرة beer (II:2-11 ميليغرام/ل، III+IV:0.3-4 ميليغرام/ل) والخمر (II: 0.8-1.7 ميليغرام/ل، III + IV : 1.3-9.1 ميليغرام/ل). وكانت نسبة المتصاوغين الفراغيين III وIV (المعادلة 58.1) قريبة من (2:1) دائماً:



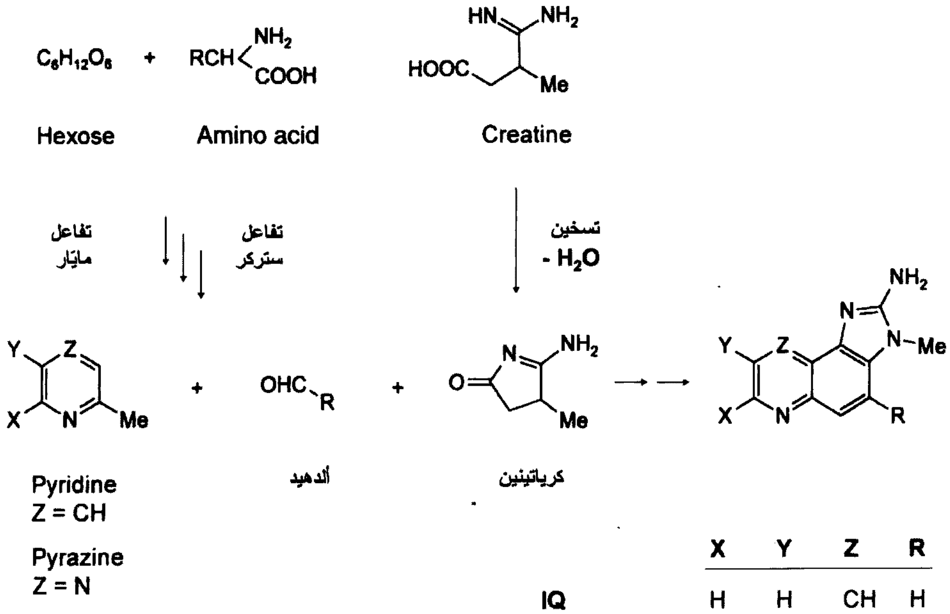
II



III $R^1 = CH_3$, $R^2 = H$
IV $R^1 = H$, $R^2 = CH_3$

(58.1)

ويُعدّ المركبان فعّالين فارماكولوجياً.



	X	Y	Z	R
IQ	H	H	CH	H
MeIQ	H	H	CH	Me
MeIQx	H	Me	N	H
7,8-DiMeIQx	Me	Me	N	H
4,8-DiMeIQx	H	Me	N	Me

الشكل 8.1: تكوين الأمينات المتغايرة الحلقة بتسخين جملة نموذجية من خلطة الكرياتينين والغلوكوز وحمض أمينـــي تتناسب مع التركيز في لحم البقر (بحسب *Arvidsson* وزملاءه، 1977). انظر الجدول 7.1 من أجل الاختصارات.

5.2.1 الحموض الأمينية التخليقية المستخدمة لزيادة القيمة البيولوجية للغذاء (إغناء الطعام)
Synthetic Amino Acids Utilized for Increasing the Biological Value of Food (Food Fortification)

أنّ المتطلبات اليومية للبشر من الحموض الأمينية الأساسية ووجودها في بعض البروتينات الغذائية مُمثّلة في (الجدول 8.1). وتُحدَّد القيمة البيولوجية للبروتين (غرام بروتين متكوِّن في الجسم/ 100غ بروتين غذائي) بالمحتوى المطلق من الحموض الأمينية الأساسية، وبالأجزاء النسبية للحموض الأمينية الأساسية لبعضها، وبنسبها إلى الحموض الأمينية غير الأساسية وبعوامل مثل قابلية هضمه وتوافره. أمّا الطرق الأكثر أهمية (المكلفة والأقل تكلفة) لتحديد المكافئ البيولوجي في الجسم الحي *in vivo* وفي المختبر *in vitro* فتستند إلى المبادئ التالية:

- إزاحة البروتين الداخلي المنشأ بعد استنفاذ البروتين. يُحدِّد هذا الاختبار مقدار البروتين الداخلي المنشأ الذي يمكن إزاحته بوساطة 100غ من البروتين الغذائي. إذ يعطى الشخص المُختبر نظاماً غذائياً غير بروتينـــي فيتراجع إلى الحد النتروجينـــي المطلق الأصغري absolute N minimum. ثم يعطي البروتين الجاري فحصه، ويُقاس ميزان النتروجين N balance. فيُتابع المكافئ البيولوجي biological valence (BV) من:

$$BV = \frac{\text{نتروجين اليوريا (نظام غذائي غير بروتينـــي)+ ميزان النتروجين}}{\text{استهلاك النتروجين}} \times 100 \qquad (59.1)$$

الجدول 8.1: متطلّب البالغ من الحموض الأمينية الأساسية ووجودها في أغذية متنوعة

حمض الأميني	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Isoleucine	10–11	3.5	4.0	4.6	3.9	3.6	3.4	5.0	3.5
Leucine	11–14	4.2	5.3	7.1	4.3	5.1	6.5	8.2	5.4
Lysine	9–12	3.5	3.7	4.9	3.6	4.4	2.0	3.6	5.4
Methionine + Cystine	11–14	4.2	3.2	2.6	1.9	2.1	3.8	3.4	1.9
Methionine		2.0	1.9	1.9	1.2	0.9	1.4	2.2	0.8
Phenylalanine + Tyrosine	13–14	4.5	6.1	7.2	5.8	5.5	6.7	8.9	6.0
Phenylalanine		2.4	3.5	3.5	3.1	3.3	4.6	4.7	2.5
Threonine	6–7	2.2	2.9	3.3	2.9	2.7	2.5	3.7	3.8
Tryptophan	3	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Valine	11–14	4.2	4.3	5.6	3.6	3.3	3.8	6.4	4.1
Tryptophan[a]			1.7	1.4	1.4	1.5	1.1	1.0	1.3

1: المتطلب اليومي بالميلي غ/كغ من وزن الجسم.

8-2: القيمة النسبية المتعلقة بالتريبتوفان =1 (نموذج)

2: المتطلبات اليومية، 3: البيض، 4: حليب البقر، 5: بطاطا، 6: صويا، 7: طحين الحبوب، 8: الرز و9: خميرة المستخفية *Torula*-yeast

a التريبتوفان (%) في البروتين الخام

يستند "صافي استخدام البروتين (Net protein utilization (NPU" إلى نفس المبدأ ويُحدَّد في تجارب الحيوانات. إذ تُغذى مجموعة من الجرذان بنظام غذائي غير بروتينـــي (المجموعة Gr 1)، بينما تُغذّى المجموعة الثانية بالبروتين المراد فحصه (المجموعة Gr 2). وبعد بعض من الوقت، تُقتل الحيوانات، ويجري تحليل المحتوى البروتينـــي لها. ويُتابع المكافئ البيولوجي من:

$$\text{NPU} = \frac{\text{المحتوى البروتينـــي للمجموعة Gr 2} - \text{المحتوى البروتينـــي للمجموعة Gr 1}}{\text{استهلاك النتروجين}} \times 100$$

- استخدام البروتين من أجل النمو.

تحسب القيمة المُنمِّية (نسبة كفاءة البروتين PER = protein efficiency ratio) للحيوانات المختبرية وفقاً للصيغة التالية:

$$\text{PER} = \frac{\text{الوزن المكتسب (غرام)}}{\text{البروتين المتوافر (غرام)}}$$

- المحافظة على ميزان النتروجين.
- التركيز البلازمي للحموض الأمينية.
- الحساب من تركيب الحمض الأمينـــي.
- التحديد بوساطة الشطر الإنزيمي في المختبر.

يضع (الجدول 9.1) قائمة بالمعطيات حول المكافئ البيولوجي لبعض البروتينات الغذائية، محدَّدةً وفقاً لطرق مختلفة. تُلاحظ القيمة البيولوجية الأكبر عند خلط 35% من البيض و65% من بروتينات البطاطا. وتُحدَّد القيمة البيولوجية لبروتين ما عموماً بوساطة:

- الليزين: مُعوز (منقوص) في بروتينات الحبوب والنباتات الأخرى.
- الميثيونين: مُعوز في بروتينات الحليب واللحم البقريان.

• التريونين: معوز في القمح والشيلم rye

• التريبتوفان: معوز في الكازئين والذرة والرز.

الجدول 9.1: المكافئ البيولوجي لبعض البروتينات الغذائية المحددة وفقاً للطرق المختلفة[a]

البروتين من	BV	NPU	PER	الحمض الأميني المحدد
بيض الدجاج	94	93	3.9	
حليب البقر	84	81	3.1	Met
السمك	76	80	3.5	Thr
لحم البقر	74	67	2.3	Met
البطاطا	73	60	2.6	Met
فول الصويا	73	61	2.3	Met
الرز	64	57	2.2	Lys,Tyr
البقول	58	38	1.5	Met
طحين القمح (الأبيض)	52	57	0.6	Lys, Thr

[a] الطرق مشروحة في النص

الجدول 10.1: زيادة المكافئ البيولوجي (PER[a]) لبعض البروتينات الغذائية عبر إضافة الحموض الأمينية.

البروتين من	الإضافة (%) بدون	0.2 ليزين	0.4 ليزين	0.4 ليزين 0.2 ثريونين	0.4 ليزين 0.07 ثريونين	0.4 ليزين 0.07 ثريونين 0.2 ثريونين
الكازئين (مرجع)	2.50					
طحين القمح	0.65	1.56	1.63	2.67		
الذرة	0.85		1.80		2.50	2.59

[a] الطرق مشروحة في النص

بما أنّ الغذاء غير متوافر بكمية كافية أو جودة جيدة في أجزاء كثيرة من العالم، فإنّ زيادة قيمته البيولوجية عبر إضافة الحموض الأمينية الأساسية يكتسب أهميةً الآن. والأمثلة التـــي توضّح هذا هي إغناء الرز بالليزين المياسر L-lysine والثريونين المياسر، ودعم الخبز بالليزين المياسر وإغناء بروتين الصويا والفول السودانـــي بالميثيونين. ويضع (الجدول 10.1) معطيات حول الزيادة في المكافئ البيولوجي لبعض البروتينات الغذائية عبر إضافة الحموض الأمينية. وتُستخدم الحموض الأمينية التخليقية أيضاً في الأنظمة الغذائية المحدَّدة كيميائياً التـــي تُمتصّ كاملاً وتستخدم لغايات تغذوية في رحلات الفضاء، وقبل العمليات وبعدها، وأثناء المعالجة من متلازمتـــي سوء الهضم maldigestion وسوء الامتصاص malabsorption.

يُعدّ إغناء غذاء الحيوان بالحموض الأمينية (0.05-0.2%) ذا أهمّيّة كبيرة. فهذه المطلوبيات أدّت إلى زيادة إنتاج الحموض الأمينية. ويعطي (الجدول 11.1) معطيات عن إنتاج العالم عام 1982. أما إنتاج حمض الغلوتاميك المياسر L-glutamic، المستخدم إلى مدى كبير كمُحسِّن للطعم، فيُعدّ إستثناءً. وإنّ إنتاج الميثيونين والليزين يُعدّ أيضاً ذا أهمية.

ثمّة أربع عمليات رئيسة مُميَّزة في إنتاج الحموض الأمينية: التخليق الكيميائي، والعزل من الحلامات البروتينية، والطريقتان الإنزيمية والمكروبيولوجية للإنتاج، اللتان تُعدّان هامتين جداً حالياً. وسوف توضّح المقاطع التالية على نحو إضافي العمليات الصناعية الهامة لعدد من الحموض الأمينية.

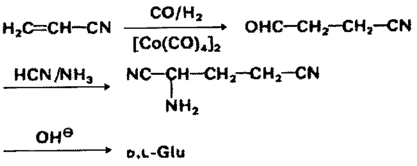
الجدول 11.1: الإنتاج العالمي للحموض الأمينية، عام 1982

الحمض الأميني	طن/سنة	العملية[a] 1	2	3	4	الاستخدام الشائع
L-Ala	130		+		+	مركب منكه
D,L-Ala	700	+				مركب منكه
L-Arg	500				+	تسريب isfusion
				+		مداواة
L-Asp	250		+		+	مركب منكه
L-Asn	50				+	مداواة
L-CySH	700				+	مضاف للخبز
						مضاد أكسدة
L-Glu	270,000					مركب منكه
				+		محسِّن للنكهة
L-Gln	500			+		مداواة
Gly	6.000	+				مُحلّي
L-His	200			+	+	مداواة
L-Ile	150			+	+	تسريب
L-Leu	150			+	+	تسريب
L-Lys	32,000		+	+		مكوِّن غذائي/أعلاف
L-Met	150		+			مداواة
D,L-Met	110,000	+				مكوِّن غذائي/أعلاف
L-Phe	150		+	+		تسريب
L-Pro	100			+	+	تسريب
L-Ser	50			+	+	مستحضرات تجميل
L-Thr	160			+	+	مضاف غذائي
L-Trp	200		+	+		تسريب
L-Tyr	100			+		تسريب
L-Val	150		+		+	تسريب

[a] 1: تخليق كيميائي، 2: حلمهة بروينية، 3: إجراء مكروبي، 4: عزل من المواد الخام.

1.5.2.1 حمض الغلوتاميك Glutamic acid

يُصاغ الأكريل نتريل acrylnitrile تحفيزياً بوساطة H_2/CO ثم يُحوَّل الألدهيد الناتج عبر تفاعل *Strecker* إلى ثنائي نتريل حمض الغلوتاميك الذي يُعطي حمض الغلوتاميك الميمَّن والمياسر D,L-glutamic acid بعد الحلمهة القلوية. ويُنجز فصل الراسيمات recmate بالتبلور التفضيلي للشكل المياسر L من محلول زائد الإشباع (فوق مشبَّع) بعد بذره seeding بحمض الغلوتاميك المياسر L:



(60.1)

وإنّ عمليّة التخمُّر بوساطة ذراري (سلالات) مختارة متنوعة من الكائنات الحية المجهرية (المتقاصرة نوع *Brevibacterium flavum*، والمتقاصرة نوع *Brev. roseum* والمتقاصرة الحالّة للسكر *Brev.* saccharolyticum) تعطي حمض الغلوتاميك المياسر

بإنتاج 50غ/ل من سائل التخمر:

$$CH_3COONH_4\ (20\ g/l) \xrightarrow[pH\ 7.5]{MO} \text{L-Glu}\ (50\ g/l) \quad (61.1)$$

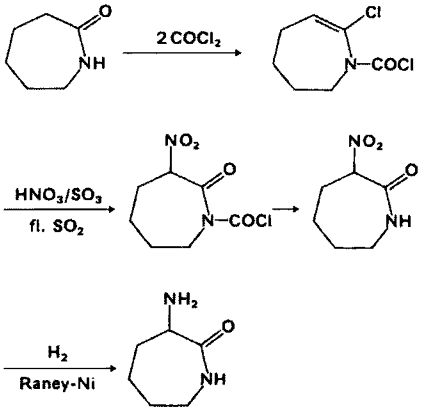
2.5.2.1 حمض الأسبارتيك Aspartic acid

يُحصل على 90% من إنتاج حمض الأسبارتيك من حمض الفيوماريك باستخدام إنزيم الأسبارتاز:

$$\text{Fumaric acid} \xrightarrow[NH_3]{Aspartase} \text{L-Asp} \quad (62.1)$$

3.5.2.1 الليزين Lysine

يبدأ الإجراء التخليقي مع الكابرولاكتام caprolactam الذي يحتوي كل الملامح البنيوية المطلوبة، باستثناء ما يتعلق بمجموعة الأمينو الألفا α-amino التـــي تُدخل في عدة خطوات:



(63.1)

ويجري فصل المتصاوغان isomers عند خطوة α-أمينو كاربرولاكتام α-amino carprolactam (Acl) من خلال ملح شحيح الذوبان للمكوِّن المياسر L بوساطة حمض بيروليدون-L-كاربوكسيليك L- pyrrolidone carboxylic acid (Pyg):

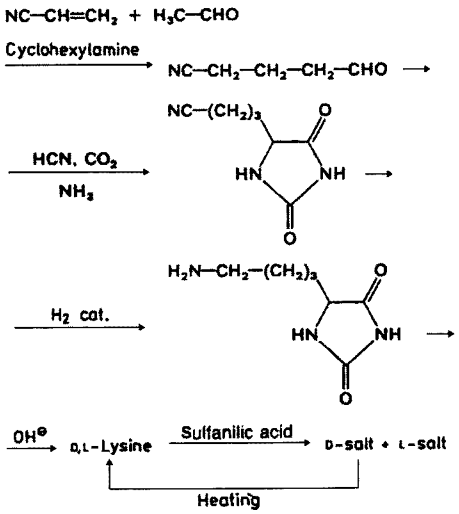
$$\text{D,L-Acl} + \text{L-Pyg} \longrightarrow \text{D-Acl} + \text{L,L-salt}$$

(Base: من L,L-salt إلى D,L-Acl)

$$\longrightarrow \text{L-Acl} \xrightarrow{HCl} \text{L-Lys}\cdot HCl \quad (64.1)$$

الأكثر ميزةً هي الحلمهة الانتقائية للمتصاوغ المرآتـــي المياسر بوساطة الألفا أمينو L-ε-كاربولاكتاماز (L-α-amino-ε-caprolactamase) التـــي تحدث في خمائر عديدة، على سبيل المثال، في المستخفية نوع *Crytococcus Laurentii*، ويُعدّ تَرَوْسُم المصاوغات الميمِّنة المتبقية ممكناً بوساطة راسيماز المتصلة نوع *Achromobacter obae*. ويمكن إنجاز العملية كتفاعل بخطوة واحدة: يجري احتضان الأمينو كابرو لاكتام الراسيمي مع خلايا كاملة من المستخفية نوع *C.laurentii* والمتصلة نوع *A.obae*، وإنتاج حوالي 100% من الليزين المياسر.

يتفاعل الأكريل نتريل acrylnitrile مع الإيثانول، في إجراء آخر، ويعطي سيانوبوتيريل ألدهيد الذي يحوَّل عبر تفاعل *Bucherer* إلى سيانوبروبيل هيدانتوين. إنّ الهدرجة التحفيزية لمجموعة النيتريل، متبوعةً بالحلمهة القلوية تعطي الليزين الميمن والمياسر D,L-lysine. ويمكن فصل المتصاوغين بملح حمض سلفانيليك الليزين المياسر الشحيح الذوبان:



(65.1)

إنّ التخمّر بوساطة مستنبت نقي للمتقاصرة المخمرة للحليب *Brevibacterium Lactofermentum* أو المكيّرة الغلوتامية *Micrococcus glutamicus* يُنتج الليزين المياسر مباشرة:

$$\underset{(<15\ g/l)}{CH_3COONH_4} \xrightarrow[\text{pH } 7-8.5]{\text{MO}} \text{L-Lys}\ \ (40-90\ g/l) \qquad (66.1)$$

4.5.2.1 الميثيونين Methionine

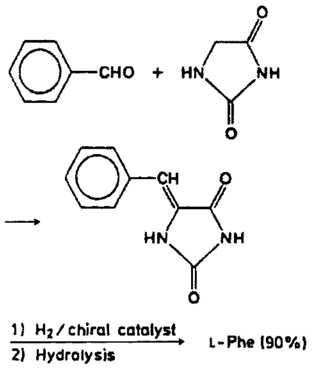
إنّ تآثر الميثان ثيول مع الأكرولين يعطي الألدهيد الذي يحوَّل بعدئذ إلى الهيدانتوين المناسب عبر تفاعل *Bucherer*. يُحلمه الناتج بالتحفيز القلوي، ولايجري فصل الراسيمات الناتج عادةً لأن الشكل الميمّن من الميثيونين يستخدم في البشر عبر نقل الأمين:

$$CH_3SH + H_2C{=}CH{-}CHO \longrightarrow H_3C{-}S{-}CH_2CH_2{-}CHO$$

$$\xrightarrow[\text{2) } OH^{\ominus}]{\text{1) HCN, } CO_2,\ NH_3} \text{D,L-Met} \qquad (67.1)$$

5.5.2.1 الفينيل آلانين Phenylalanine

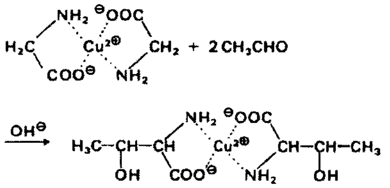
يُكثّف البنـــزألدهيد مع الهيدانتوين، ثم تجري هدرجة باستخدام حفّاز عديم التناظر Chiral فيعطي ناتجاً، حوالي 90% منه الفينيل آلانين المياسر:



(68.1)

6.5.2.1 الثريونين Threonine

يعطي تآثر معقد النحاس مع الغليسين بوساطة الإيثانول المتصاوغين *threo* و*erythro* بنسبة 1:2 يُفصلان على مبدأ الفروق بين ذوبانهما:



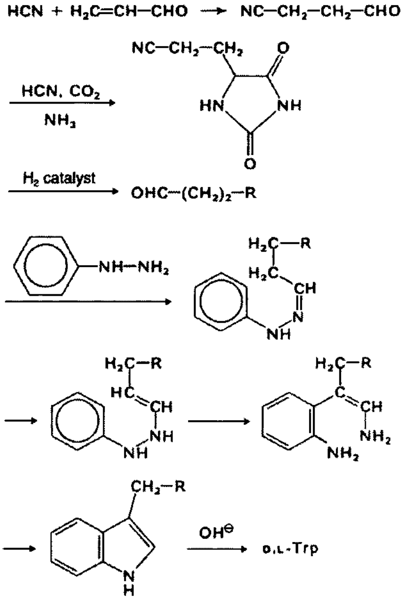
(69.1)

يُفصل الثريونين الميامن والمياسر D,L-threonine إلى متصاوغية عبر شكله النتروجينـــي المؤستل N-acetylated بمساعدة إنزيم الأسيلاز.

ويتوفر الثريونين أيضاً بالطرق المكروبيولوجية.

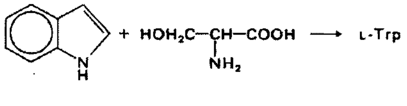
7.5.2.1 التريبتوفان Tryptophan

يُحصل على التريبتوفان صناعياً بتغيير تخليق إندول *Fischer*. لأن إضافة سيانيد الهيدروجين إلى الأكرولين يعطي 3-سيانوبروبانول الذي يحوَّل إلى هيدانتوين عبر تفاعل *Bucherer*. ثم تُختزل مجموعة النيتريل إلى مجموعة ألدهيد. إذ يعطي التفاعل مع الفينيل هيدرازين مشتق اندول. وفي النهاية يُصبَّن الهيدانتوين بالقلوي:



(70.1)

ويُنتج التريبتوفان المياسر L أيضاً عبر التخليق الإنزيمي من الاندول والسيرين بمساعدة انزيم تريبتوفان سنثاز synthase:



(71.1)

6.2.1 الخواص الحسية Sensory Properties

تساهم الحموض الأمينية الحرة بنكهة الأطعمة الغنية بالبروتين التـــي تحدث فيها العمليات الحلمهية (مثال، اللحم والسمك أو الجبن).

يقدم الجدول (12.1) معطيات عن الجودة الذوقية وحدّة التذوّق للحموض الأمينية. إذ تتأثر الجودة الذوقية بالتهايؤ الجزيئي: توجد الحموض الأمينية الحلوة على نحو أوّلي بين عدد من السلاسل الميمّنة D-series، في حين توجد الحموض الأمينية المرّة ضمن السلاسل المياسرة L. وبالتالي تُعدّ الحموض الأمينية ذات السلسلة الجانبية الحلقية (حموض 1-أمينو سيكلو ألكان-1-كربوكسيليك) حلوة ومُرّة.

الجدول 12.1: ذائقة الحموض الأمينية في محلول مائي ذي pH 6-7، sw – حلو، bi – مرّ، neu – معتدل

الحمض الأميني	الذائقة: المركب المياسر L – الجودة	المركب المياسر L – الحدّة[a]	المركب الميّمن D – الجودة	المركب الميّمن D – الحدّة[a]
الآلانين	sw	18-12	sw	18-12
الأرجينين	bi		neu	
الأسباراجين	neu		sw	6-3
حمض الأسبارتيك	neu		neu	
السيستئين	neu		neu	
الغلوتامين	neu		sw	
حمض الغلوتاميك	شبيهة بمرق اللحم (3.0)		neu	
الغليسين	sw	35-25		
الهيستيدين	bi	45-50	sw	4-2
الايزولوسين	bi	12-10	sw	12-8
اللوسين	bi	13-11	sw	5-2
الليزين	sw		sw	
	bi	90-80		
الميثيونين	كبريتية		كبريتية	
			sw	7-4
الفينيل آلانين	bi	7-5	sw	3-1
البرولين	sw	40-25	neu	
	bi	27-25		
السيرين	sw	35-25	sw	40-30
الثريونين	sw	45-35	sw	50-40
التريبتوفان	bi	6-4	sw	0.4-0.2
التيروزين	bi	6-4	sw	3-1
حمض 1-أمينو ألكان حلقي-1-كربوكسيليك[b]				
مشتق السيكلوبوتان	sw	30-20		
مشتق السيكلوبنتان	sw	6-3		
	bi	100-95		
مشتق السيكلوهكسان	sw	3-1		
	bi	50-45		
مشتق السيكلوأوكتان	sw	4-2		
	bi	5-2		
الكافيين	bi	1.2-1		
السكروز	sw	12-10		

[a] قيمة عتبة التمييز (ميلي مول/ل)

[b] مركبات غير نشيطة ضوئياً

تتجلّى حدّة التذوّق لمركب ما في قيمة عتبة التمييز recognition إنّ قيمة عتبة التمييز هي التركيز الأدنـــى اللازم لتمييز المركب على نحو معولي، كما هو مقوّم من قبل لجنة التذوق. إذ يُظهر (الجدول 12.1) أن حدّة التذوّق للحموض الأمينية معتمدة على كره الماء من قبل السلسلة الجانبية.

يُعدّ التريبتوفان المياسر والتيروزين المياسر أكثر الحموض الأمينية مرارةً bitter بقيمة العتبة لكل منهما قدرها $c_{t\ bitter}$ = 4–6 ميلي مول/ل. وإنّ التريبتوفان الميمّن D ذو عتبة تذوق حلوة $c_{t\ sweet}$ = 0.2–0.4 ميلي مول/ل، هو أحلى حمض أمينـــي. وإن المقارنة بين قيم العتبة هذه للكافيين ($c_{t\ bi}$ = 1–1.2 ميلي مول/ل والسكروز $c_{t\ sw}$ = 10–12 ميلي مول/ل) تُظهرُ أنّ الكافيين أكثر مرارة حوالي 5 مرات من مرارة التريبتوفان المياسر L وأن حلاوة التريبتوفان الميمّن D تبلغ حوالي 37 مرة من حلاوة السكروز.

إنّ لحمض الغلوتاميك المياسر L مكانةً استثنائية، فله نكهة مرق اللحم بتراكيزه العالية، في حين أنه بتراكيزه القليلة يحسِّن النكهة المميزة لطعام ما (محسِّن للنكهة، قارن 1.6.8). ويمتلك الميثيونين المياسر نكهةً شبيهةً بالكبريت.

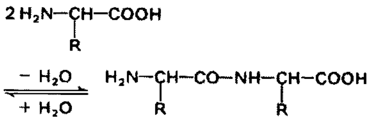
وتتداخل الذائقة المرة للحموض الأمينية المياسرة مع استعمالها، مثال، في الأنظمة الغذائية المحددة كيميائياً.

3.1 الببتيدات Peptides

1.3.1 الملاحظات العامة والتسمية General Remarks, Nomenclature

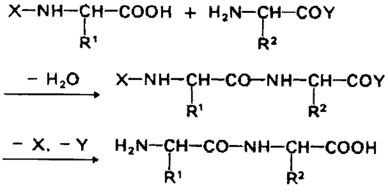
تتكون الببتيدات عبر ارتباط الحموض الأمينية معاً من خلال رابطة أميدية.

وتعطي حلمهة الببتيد، من جهة ثانية، الحموض الأمينية الحرة:



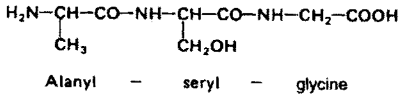
(72.1)

ينبغي إحصار المجموعات الوظيفية غير المكتنفة في تفاعل تخليق الببتيد. ويجب إزالة المجموعات الواقية أو المحصورة، بعد التخليق ضمن شروط تحتفظ بثبات الروابط الببتيدية المتكونة حديثاً:



(73.1)

يشار إلى الببتيد بعدد ثمالات الحموض الأمينية بثنائية الببتيد -di، وثلاثية -tri، ورباعية الببتيد tetrapeptides وهكذا، ويستخدم المصطلح "قليل الببتيد oligopeptide" للببتيدات ذات ثمالات الحموض الأمينية الـــ 10 أو أقل. أمّا الببتيدات ذات الوزن الجزيئي الكبير فتدعى عديدات الببتيد polypeptides. وإن الانتقال من "عديدات الببتيد" إلى "بروتين" غير معرَّف نوعاً ما، ولكن الحدّ الأدنـــى المفترض عموماً للوزن الجزيئي أن يكون حوالي 10 كيلودالتون (kdal)، أي حوالي 100 ثمالة حمض أمينـــي، في السلسلة لكي ندعوه بروتيناً. وتؤوَّل الببتيدات كحموض أمينية مؤستلة:



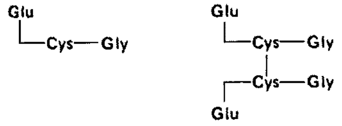
(74.1)

تستخدم الحروف الثلاثة الأولى للحموض الأمينية كرموز لتبسيط تصميم/ترميز الببتيدات (قارن الجدول 1.1). هكذا، يُقدَّم الببتيد الملاحظ سابقاً أيضاً بالشكل:

Ala–Ser–Gly أو ASG (75.1)

وتستخدم رموز الحرف الواحد (قارن الجدول 1.1) لتتابع الحموض الأمينية في سلاسل الببتيد الطويلة.

يشار إلى الحموض الأمينية الميّمنة D-Amino acids بالسابقة -D. وفي المركبات التـــي تُكتنف فيها مجموعة وظيفية في السلسلة الجانبية، يُشار إلى الرابطة بخط متعامد. فالغلوتاتيون الثلاثي الببتيد (γ-glutamyl-cysteinyl-glycine) مقدَّم بتوضيح يتماشى مع شكله ثنائي السلفيد، والغلوتاتيون المؤكسد:



(76.1)

بالاتفاق توضع ثمالة الحمض الأمينـــي مع مجموعة الأمين الحرة دائماً إلى اليسار. ويشار إلى الحموض الأمينية لنهايات السلسلة بالمطراف النتروجينـــي وثمالات الحمض الأمينـــي ذات المطراف الكربونـــي. أمّا اتجاه ارتباط الببتيد في الببتيد الحلقي فيشار إليه بسهم، أي $-CO \rightarrow NH^{-}$.

2.3.1 الخواص الفيزيائية Phsical Properties

1.2.3.1 التفارق/ التفكك Dissociation

إن قيم pK ونقاط التساوي الكهربـــي لبعض الببتيدات موجودة في (الجدول 13.1). وإنّ حموضة مجموعات الكربوكسيل الحرة وقعودة basicity مجموعات الأمين الحرة هي أقل في الببتيدات ممّا هي عليه في الحموض الأمينية الحرة المناسبة. ولتسلسل الحمض الأمينـــي أيضاً تأثير (مثال، Asp-Gly/Gly-Asp).

الجدول 13.1: ثوابت التفكك ونقاط التساوي الكهربـــي للببتيدات النوعية (25°م)

الببتيد	pK_1	pK_2	pK_3	pK_4	pK_5	pI
Gly-Gly	3.12	8.17				5.65
Gly-Gly-Gly	3.26	7.91				5.59
Ala-Ala	3.30	8.14				5.72
Gly-Asp	2.81	4.45	8.60			3.63
Asp-Gly	2.10	4.53	9.07			3.31
Asp-Asp	2.70	3.40	4.70	8.26		3.04
Lys-Ala	3.22	7.62	10.70			9.16
Ala-Lys-Ala	3.15	7.65	10.30			8.98
Lys-Lys	3.01	7.53	10.05	11.01		10.53
Lys-Lys-Lys	3.08	7.34	9.80	10.54	11.32	10.93
Lys-Glu	2.93	4.47	7.75	10.50		6.10
His-His	2.25	5.60	6.80	7.80		7.30

3.3.1 الخواص الحسية Sensory Properties

في حين تعتمد جودة التذوق للحموض الأمينية على التهايؤ configuration، فإن الببتيدات، باستثناء الإسترات ثنائية الببتيد لحمض الأسبارتيك الحلوة المذاق (انظر لاحقاً)، تكون معتدلة المذاق أو مرّة بدون علاقة مع التهايؤ (الجدول 14.1). ومثل الحموض الأمينية، تتأثّر حدّة التذوق بكره الماء من قبل السلاسل الجانبية (الجدول 15.1). ولا يبدو أن حدّة التذوّق تعتمد على تتابع الحمض الأمينـــي (الجدول 14.1). يمكن أن توجد الببتيدات المرّة التذوّق في الطعام بعد التفاعلات الحالّة للبروتين. على

سبيل المثال، يُعدّ التذوق/ الطعم المرّ للجبن نتيجةً للإنضاج الخاطئ. لهذا، فإن الاستعمال الكبير للأنزيمات الحالة للبروتين لإنجاز تعديلات محددة جيداً على البروتينات الغذائية، بدون إنتاج ذائقة مرّة، يسبب بعض المشاكل. وثمّة مخطط تمهيدي لإزالة الطعم المرّ للبروتين المحلمه جزئياً يُعدّ في المقطع الذي يتناول البروتينات المعدَّلة بالإنزيمات (قارن 2.3.6.4.1).

الجدول 14.1: قيم عتبة التذوق للببتيدات المتنوعة: تأثير التهايؤ وتتابع الحمض الأمينـــي (مُتذوَّقة في محلول مائي pH 7-6)؛ bi = مرّ

البتيد[a]	التذوق	
	الجودة	الحدة[b]
Gly-Leu	bi	19–23
Gly-D-Leu	bi	20–23
Gly-Phe	bi	15–17
Gly-D-Phe	bi	15–17
Leu-Leu	bi	4–5
Leu-D-Leu	bi	5–6
D-Leu-D-Leu	bi	5–6
Ala-Leu	bi	18–22
Leu-Ala	bi	18–21
Gly-Leu	bi	19–23
Leu-Gly	bi	18–21
Ala-Val	bi	60–80
Val-Ala	bi	65–75
Phe-Gly	bi	16–18
Gly-Phe	bi	15–17
Phe-Gly-Phe-Gly	bi	1.0–1.5
Phe-Gly-Gly-Phe	bi	1.0–1.5

[a] التهايؤ المياسر L إن لم يكن محدداً غيره.
[b] قيمة عتبة التمييز بالميلي مول/ل.

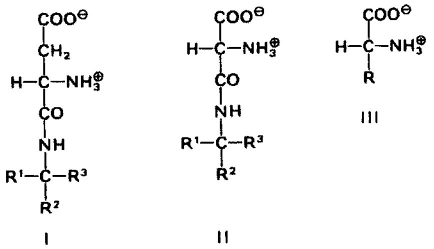
الجدول 15.1: التذوق المرّ لثنائي الببتيد A–B: اعتماد قيمة عتبة التمييز (ميلي مول/ل) على كراهية السلسلة الجانبية للماء.

A/B	Asp	Glu	Asn	Gln	Ser	Thr	Gly	Ala	Lys	Pro	Val	Leu	Ile	Phe	Tyr	Trp	
	0	0	0	0	0	0	0	0	85	26	21	12	11	6	5	5	
Gly	0[a]	–	–	–	–	–	–	0	0	–	45	75	21	20	16	17	13
Ala	0	–	–	–	–	–	–	0	0	–	–	70	20	–	–	–	–
Pro	26	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	6	–	–	–	–
Val	21	–	–	–	–	–	–	65	70	–	–	20	10	–	–	–	–
Leu	12	–	–	–	–	–	–	20	20	–	–	–	4.5	–	–	3.5	0.4
Ile	11	43	43	33	33	33	33	21	21	23	4	9	5.5	5.5	–	–	0.9
Phe	6	–	–	–	–	–	–	17	–	–	2	–	1.4	–	0.8	0.8	–
Tyr	5	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	4	–	–	–	–
Trp	5	–	28	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–

[a] عتبة الحمض الأمينـــي (قارن الجدول 12.1)

اكتشف الطعم الحلو لاسترات ثنائي ببتيد حمض الأسبارتيك (I) بالمصادفة عام 1969 مع الاستر ألفا-L-أسبارتيك-L-فينيل آلانين استر ("الأسبارتام Aspartame، NutraSweet"). وإنّ الإستر الببتيدي المناسب. لحمض الأمينو مالونيك المياسر L (II) حلو أيضاً.

توضّح مقارنة البنـــى I، II وIII وجود علاقة بين ثنائيات الببتيد الحلوة والحموض الأمينية الميمِّنة D الحلوة وقد وُجد التهايؤ المطلوب لمجموعتـــي الكربوكسيل والأمينو ومُستبدل السلسلة الجانبية R، فقط في أنماط الببتيدات I وII.



(77.1)

ثمّة دراسة منهجية حول المتطلبات البنيوية المسبقة للطعم الحلو منذ اكتشاف حلاوة المركبات من النمط I وII.

ومنذ اكتشاف حلاوة المركبات من نمط I جرت دراسة منهجية لمعرفة متطلبات البنية للطعم الحلو.

تبيّن أن وجود حمض الأسبارتيك المياسر L ضروري، مثل ما كانت الرابطة الببتيدية خلال مجموعة الكربوكسيل الألفا.

قد تكون R^1 ذرة هيدروجين H أو مجموعة[1] H_3، في حين تتغاير المجموعتان R^2 وR^3 ضمن مجال محدد. وهناك بعض الأمثلة في (الجدول 16.1). تمرّ حدّة الطعم الحلو إلى الأعظم مع زيادة طول الثمالة R^2 وحجمها (مثال، الإستر -COO fenchylester أحلى $22–23\times10^3$ مرة من السكروز). وإنّ حجم المستبدل R^3 محدَّد لمجال ضيِّق. ومن الواضح أن المستبدل R^2 هو ذو التأثير الأكبر على حدّة التذوق/ الطعم.

الجدول 16.1: تذوّق (طعم) الاسترات ثنائية الببتيد لحمض الأسبارتيك[a] وحمض المالونيك[b]

R^2	R^3	المذاق[c]
Asparagin acid derivate		
$COOCH_3$	H	8
$n\text{-}C_3H_7$	$COOCH_3$	4
$n\text{-}C_4H_9$	$COOCH_3$	45
$n\text{-}C_4H_9$	$COOC_2H_5$	5
$n\text{-}C_6H_{13}$	CH_3	10
$n\text{-}C_7H_{15}$	CH_3	neutral
$COOCH(CH_3)_2$	$n\text{-}C_3H_7$	17
$COOCH(CH_3)_2$	$n\text{-}C_4H_9$	neutral
$COOCH_3$	$CH_2C_6H_5$	bitter
$CH(CH_3)C_2H_5$	$COOCH_3$	bitter
$CH_2CH(CH_3)_2$	$COOCH_3$	bitter
$CH_2C_6H_5$	$COOCH_3$	140
COO-2-methyl-cyclohexyl	$COOCH_3$	5–7000
COO-fenchyl	$COOCH_3$	22–33,000
D,L-Aminomalon acid derivate		
$COOiC_3H_7$	CH_3	58
CH_3	$COOiC_3H_7$	neutral

[a] المعادلة I 1.77، $R^1 = H$

[b] المعادلة II 1.77، $R^1 = H$

[c] تُعطى العامل $f_{sac,g}$ للمركبات الحلوة، متعلقاً بقيمة العتبة لمحلول السكروز 10% (قارن 8.8.1.1)

تُظهر الأمثلة التالية أنّه ينبغي أن يكون R^2 ضخماً وR^3 صغير نسبياً: إن حلاوة L-Asp-L-Phe-OMe (أسبارتام، $R^2\text{–}CH_2C_6H_5$، $R^3 = COOMe$) تقريباً مثل حلاوة ($f_{asc,g}(1) = 180$) ومثل L-Asp-D-Ala-OPr ($f_{asc,g}(0.6) = 170$)، في حين يمتلك الـ L-Asp-D-Phe-OMe طعماً مراً.

[1] لم تتوفر المعطيات بعد بالنسبة للمركبات مع $R^1 > CH_3$.

في حالة أسيلة مجموعة الأمين الحرّ لحمض الأسبارتيك، تعتمد الخصائص/المميزات الذوقية على المجموعة المدخلة. هكذا، يكون الـ D-Ala-L-Asp-L-Phe-OMe حلواً ($f_{sac,g}(0.6) = 170$)، بينما الـ L-Ala-L-Asp-L-Phe-OMe لا. وينبغي ملاحظة أن superaspartame حلو جداً (قارن 2.5.1.8.8).

الجدول 17.1: الببتيدات الملحية الطعم

الببتيد[a]	الطعم (التذوق)	
	العتبة (ميلي مول/ل)	الجودة[b]
Orn-βAla.HCl	1.25	3
Orn-γAbu.HCl	1.40	3
Orn-Tau.HCl	3.68	4
Lys-Tau.HCl	5.18	4
NaCl	3.12	3

[a] الاختصارات: Orn ornithine؛ β-Ala, β-alanine, γ-Abu, γ-aminobutyric؛ Tau, taurine.

[b] قوّمت جودة الطعم المالح بتقديرها بمقياس من 0 إلى 5 بالمقارنة مع 6.4 ميلي مول/ل محلول NaCl (تقديره 3)؛ تعد الـ 4 خفيفة المرار، والـ 5 واضحة المرّار مقارنةً مع المحلول الشاهد.

تعتمد حدّة التذوق/الطعم المالح Ala-β-Orn على pH (الجدول 18.1). وتُظهر بعض الببتيدات طعماً مالحاً، مثال، هيدروكلوريد الأورنيثيل-β-آلانين (الجدول 17.1) وقد تستخدم كبدائل لكلوريد الصوديوم.

الجدول 18.1: تأثير HCl على التذوّق المالح للأورنيثين-β-آلانين[a]

مكافئات HCl	pH	التذوق (الطعم)	
		مالح[b]	حامض[c]
0	8.9	0	
0.79	7.0	0	
0.97	6.0	1	
1.00	5.5	2	
1.10	4.7	3	+/−
1.20	4.3	3.5	+
1.30	4.2	3	++

[a] محلول الببتيد: 30 ميلي مول/ل.

[b] القيم 3,1 و5 تناسب الحدّة 0.5%، 0.25% و0.1% من محاليل NaCl على الترتيب.

[c] ضعيف جداً (+) وخفيف الحموضة (++).

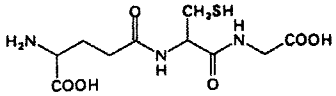
4.3.1 الببتيدات إفرادياً Individual Peptides

الببتيدات منتشرة جداً في الطبيعة. وكثيراً ما تُكتنف في النشاطات البيولوجية النوعية (الببتيدات، والهرمونات، والذيفانات الببتيدية، والمضادات الحيوية الببتيدية). وثمّة عدد من الببتيدات ذات الأهمية لكيميائي الأغذية توجز في المقاطع التالية.

1.3.4.1 الغلوتاتيون Glutathione

إنّ الغلوتاتيون (γ-L-gutamyl-L-cysteinyl-glyci-ne) منتشر جداً في الحيوانات والنباتات والكائنات الحية المجهرية. إذ أنّ

لحم البقر (200) والبروكولي (140) والسبانخ (120) والبقدونس (120) والدجاج (95) والقرنبيط cauliflower (74) والبطاطا (71) والفلفل الحلو (49) والبندورة (49) والبرتقال (40) كلها غنية على نحو خاص بالغلوتاتيون (ملغ/كغ). ويُعدّ ارتباط حمض الغلوتاميك عبر مجموعته الكربوكسيلية-γ ملمحاً بارزاً لهذه الببتيد. ويُمثّل هذا الببتيد تميماً إنزيمياً coenzyme للغليوكسالاز glyoxalase.



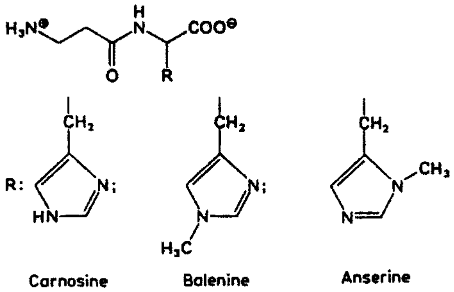
(78.1)

وهو مُكتنف في النقل الفعال للحموض الأمينية، ومن خلال أكسدته السريعة، فهو مُكتنف أيضاً في كثير من التفاعلات من نمط الخزلدة (الأكسدة والإختزال) redox. ويؤثر في الخواص الريولوجية (الجريانية) لعجين طحين القمح عبر التبادل الداخلي للتيول - ثنائي السلفيد مع عجين القمح. وإنّ التراكيز الكبيرة للغلوتاتيون المختزل في الطحين تُحدث اختزالاً للروابط ثنائية السلفيد في البروتين ونقصاً مناسباً في الوزن الجزيئي لبعض المقوِّمات البروتينية لغلوتين العجين (قارن 1.4.1.4.15).

2.4.3.1 الكارنوزين والأنسيرين والبالينين Carnosine, Anserine and Balenine

إنّ هذه البيبتيدات بارزة لأنها تحتوي الحمض الأمينـــي البيتا، والبيتا آلانين، مرتبطين بالهيستيدين المياسر L أو بـــ 1-ميثيل أو 3-ميثيل – الهيستيدين-L، وتوجد في خلاصة اللحم وفي عضلات الفقاريات (قارن المعادلة 79.1).

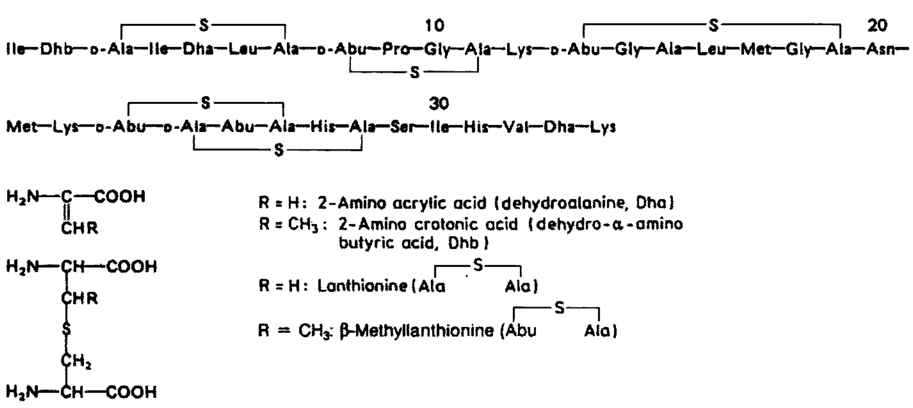
وإنّ المعطيات حول مقادير هذه البيبتيدات الموجودة في اللحم يعطيها (الجدول 19.1). ويُعدّ الكارنوزين سائداً في النسيج العضلي للحم البقر، في حين يسود الأنسيرين في لحم الفروج. أمّا البالينين فهو مقوِّم مُميِّز لعضلات الحوت، رغم أن حيتان الحيمن sperm whales لا تمتلك هذا البيبتيد على ما يبدو. فالمقادير الموجودة في خلاصة لحم حوت الحيمن ربما يكون سببها وجود لحوم من أنواع حيتان أخرى. فتستعمل هذه البيبتيدات تحليلياً لاستعراف خلاصة اللحم. وإن أدوارها الفيزيولوجية غير واضحة. وقد يكون لسعاتها الدارئة buffering في مجال pH 8-6 بعض الأهمية. وقد تُكْتنف في إنعاش العضلات المنهكة، أي إستعادة العضلة إثارتها وقدرتها على التقلص. وقد يعمل الكارنوزين كناقل عصبـــي للأعصاب المكتنفة في إدراك الرائحة.



(79.1)

3.4.3.2 النيسين Nisin

يُكوِّن هذا البيتيد من قبل عدة سلالات (ذراري) من العقدية اللبنية *Streptococcus Lactis* (مجموعة النتروجين Langfield-N-group). إنه يحتوي عدداً من الحموض الأمينية غير الاعتيادية، وهي بالإسم ديهيدرو آلانين، وديهيدرو-β-ميثيل-آلانين، ولانثيونين، وβ-ميثيل-لانثيونين، ولهذا يوجد أيضاً خمسة جسور من الأثير الثيولي thioether (قارن الصيغة 80.1)



(80.1)

يتعلق الببتيد سبتيلين subtilin بالنيسين والنيسين فعّال ضد الكائنات الحية المجهرية إيجابية الغرام (جراثيم حمض اللاكتيك، العقديات والعصيات والمطثيات والكائنات الحية المجهرية اللاهوائية الأخرى المكوّنة للأبواغ). يبدأ النيسين بالفعل ضد الغشاء الهيولي حالما ينتش البوغ. وبالتالي، ففعله أكثر قوة ضد الأبواغ من قوته ضد الخلايا النابتة. ويُسمح بالنيسين كحافظ preservative في عدد من الدول. ويستعمل لتثبيط اللاهوائيات في الجبن ومنتجات الأجبان، وخصوصاً الجبنة الصلبة والجبنة المطبوخة لكبْت تخمّر حمض البوتيريك. وإن استعمال النيسين في تعليب الخضار يسمح بشروط تعقيم خفيفة.

الجدول 19.1: وجود الكارنوزين والأنسيرين والبالينين (%) في اللحم[a]

اللحم	الكارنوزين	الأنسيرين	البالينين	Σ^b
النسيج العضلي للحم البقر	0.35-0.15	0.05-0.01		0.4-0.2
خلاصة لحم البقر	5.7-3.1	1.0-0.4		6.2-4.4
لحم الدجاج[c]	0.1-0.01	0.25-0.05		
خلاصة لحم الدجاج	1.2-0.7	3.5-2.5		
لحم الحوت				تقريباً 0.3
خلاصة لحم الحوت[d]	5.9-3.1	0.6-0.2	23.0-13.5	30-16
خلاصة لحم الحوت[e]	4.5-2.5	3.0-1.2	5.2-0	12-3.5

[a] يُعبَّر عن النتائج كنسبة % من وزن النسيج الرطب، أو من الخلاصات التجارية المتوافرة التـي تحتوي 20% نداوة.

[b] مجموع ببتيد البيتا آلانين.

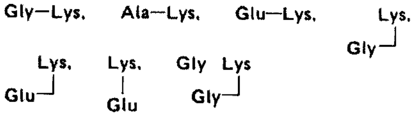
[c] لحم الدجاج الغث lean والمشفّى deboned.

[d] خليط الخلاصات التجارية لحيتان متنوعة

[e] خليط الخلاصات التجارية، مع سيادة حوت الحيمين.

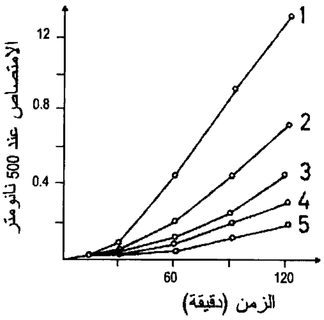
4.4.3.1 ببتيدات الليزين Lysine Peptides

إنّ عدد من الببتيدات، مثل:



(81.1)

تبيّن أنها جيدة مثل الليزين في اختبارات نمو الجرذان بالإطعام. وإنّ هذه الببتيدات تُؤجّل بقدر محسوس تفاعل الاسمرار بالغلوكوز (الشكل 9.1)، فهي ملائمة لإغناء الليزين للأطعمة المحتوية السكر التـي يجب معاملتها بالتسخين.



الشكل 9.1: اسمرار بعض مشتقات الليزين (0.1 مولار ليزين أو مشتق الليزين، 0.1 مولار غلوكوز في 0.1 مولار دارئة الفسفات pH 6.5 عند 100°م في أنابيب مغلقة، (بحسب *Finot* وزملاؤه، 1978). 1 ليزين، 2 آلانين - ليزين، 3 غليسين - ليزين، 4 غلوكوز - ليزين
[غليسين [غلوكوز

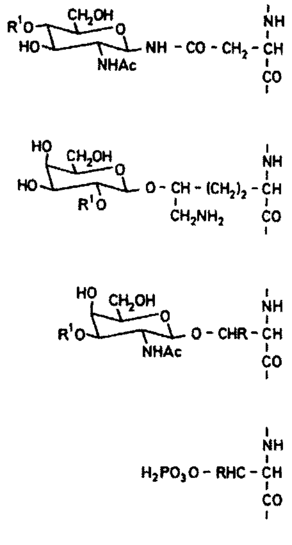
5.4.3.1 البيتيدات الأخرى Other Peptides

توجد الببتيدات الأخرى على نحو شائع وبمستويات متباينة في الأطعمة الغنية بالبروتين كنواتج تدرّك للعمليات الحالّة للبروتين.

4.1 البروتينات Proteins

تتكوَّن البروتينات، مثل الببتيدات، من الحموض الأمينية عبر الارتباط الأميدية. وتُضمَّن المقوّمات المتغايرة المرتبطة تساهمياً أيضاً في البروتينات. على سبيل المثال، تحتوي البروتينات الفسفورية مثل كازئين الحليب (قارن 1.1.2.1.10) أو فسفاتين مح البيض (قارن 2.1.4.2.11) على إسترات حمض الفسفوريك لثمالات السيرين والثريونين.

تعتمد بنية البروتين على تتابع (تسلسل) الحمض الأميني (البنية الأولية) الذي يحدِّد الهيئة الجزيئية (بنى ثانوية وثالثية). وتوجد البروتينات أحياناً ككُداسات جزيئية مُنظَّمة في زيّ هندسي مرتّب (بنية رباعية). وقد جرى توضيح تتابعات وهيئات عدد ضخم من البروتينات وتسجيلها في عدد من قواعد البيانات.



(82.1) R: H, CH_3; R': H, Sugar residue; Ac: Acetyl

إنّ البروتينات السكرية مثل الكازيئين χ-casein (chi) (قارن 1.1.2.1.10) والمكونات المتنوعة لبياض البيض (قارن 1.3.2.11) ومح البيض (قارن 2.1.4.2.11) والكولاجين من النسيج الضام (قارن 1.3.2.3.12) وبروتينات المصل لبعض أنواع السمك (قارن 4.2.4.1.13)، تحتوي واحدة أو أكثر من وحدات أحادي السكاريد أو قليل السكاريد، مرتبطةً على نحو غليكوزيدي أكسجيني (O-glycosidically) بالسيرين والثريونين أو بالدلتا هيدروكسي ليزين أو على نحو غليكوزيدي نتروجيني (N-glycosidically) بالأسباراجين (المعادلة 82.1). وتكون البنية الأولية في البروتينات السكرية محدَّدة وراثياً. وتقترن المكونات الكربوهيدراتية بالبروتين إنزيمياً أثناء خطوة الإنتساخ أو بعدها. لهذا، فإنّ التركيب الكربوهيدراتي للبروتينات السكرية غير متجانس (ذو تغايريّة صغيرة).

1.4.1 تتابع (تسلسل) الحموض الأمينية Amino Acid Sequence

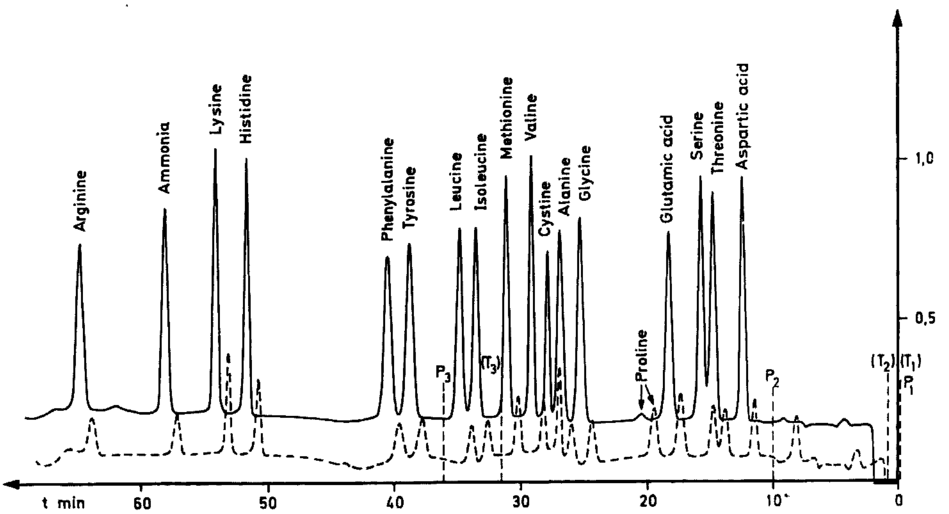
1.1.4.1 تركيب الحموض الأمينية وَوُحَيْدَاتها Amino Acid Composition, Subunits

يُجرى تحليل التسلسل على بروتين نقي فقط. أولاً، يجري تحديد تركيب الحمض الأميني بعد الحلمهة الحمضية. وقد جرى تعيير هذا الإجراء (الفصل على عمود راتيني مبادل للكاتيون مُفرد والتظهير اللوني بكاشف النينهيدرين أو تألّق الأمين fluorescamine) وجُعل آلياً (محلّلات الحمض الأميني). إذ يُظهر (الشكل 10.1) المخطط الكروماتوغرافي (الإستشرابي) chromatogram النموذجي للحمض الأميني.

وكبديل عن هذه الطرق الوطيدة، من الممكن إشتقاق الحموض الأمينية ومن ثم فصل المشتقات وكشفها (الاشتقاق قبل العمود pre-column derivatization). إذ يمكن انتقاء كواشف الاشتقاق المتنوعة، مثل:

- 9-فلورينيل ميثيل كلوروفورمات (FMOC، قارن 1.2.4.2.1)
- فينيل إيزوثيوسيانات (PITC، قارن 3.2.4.2.1)
- ثنائي إيثيل أمينو آزو بنزين سلفونيل كلوريد (DABS – Cl، قارن 1.2.4.2.1)
- ثنائي ميثيل أمينونافثالين سلفونيل كلوريد (DANS – Cl، قارن 1.2.4.2.1)
- 7-فلورو-4-نيتروبنزو-2-أوكسا-3,1-ديازول (NBDF، قارن 1.2.4.2.1)
- 7-كلورو-4-نيتروبنزو-2-أوكسا-3,1-ديازول (NBDCl، قارن 1.2.4.2.1)
- أورتو فثال ثنائي الألدهيد o–Phthaldialdehyde (OPA، قارن 4.2.4.2.1)

ومن الضروري أيضاً معرفة الوزن الجزيئي للبروتين. ويُحدَّد هذا بوساطة استشراب العمود الهلامي، والتنبيذ الفائق أو الرحلان الكهربي SDS-PAG electrophoresis. وأكثر من هذا، من الضروري تحديد ما إذا كان البروتين جُزيئاً مفرداً أو أنه يتكون من عدد من سلاسل عديد الببتيد (الوحيدات) المتماثلة أو المختلفة المترابطة عبر روابط ثنائية السلفيد أو عبر قوى غير تساهمية. ويمكن إنجاز التفكيك إلى وحيدات بتبديل pH، وبالتحوير الكيميائي للبروتين، مثل إضافة السكسينيل succinylation، أو بالكواشف الماسخة denaturing (اليوريا، وهيدروكلوريد الغوانيدين وسلفات دوديسيل الصوديوم). ويمكن شطْر الروابط ثنائية السلفيد، الموجودة أيضاً في البروتين المكوّنة من سلسلة ببتيد واحدة فقط، بأكسدة السيستين إلى حمض السيستئيك أو باختزاله إلى السيستئين مع الألكلة اللاحقة لمجموعة التيول (قارن 5.3.4.2.1) لمنع عودة التأكسد. ويُنجز فصل الوحيدات عبر الطرق الكروماتوغرافية أو بالرحلان الكهربي.

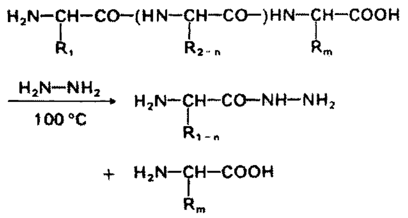


الشكل 10.1: مخطط استشراب الحموض الأمينية. فصل مزيج من الحموض الأمينية (10 نانومول/حمض أميني) بمُحلِّل الحمض الأميني. بتطبيق عمود مبادل الأيون مفرد: DurrumDC-4A، 295 × 4 ملم دارئات $P_3/P_2/P_1$: 0.2 نظامي سيترات الصوديوم، pH 3.20/0.2 نظامي سيترات الصوديوم، pH 1.2/4.25 نظامي سيترات الصوديوم وNaCl ذو pH 6.45. درجات الحرارة $T_3/T_2/T_1$: 80/56/48°م. معدل الجريان: 25 ميليلتر/ساعة؛ قراءة التماصّ بعد تظهير اللون يالنينهيدرين عند 440/570 نانومتر -/---

2.1.4.1 المجموعات المطرافية Terminal Groups

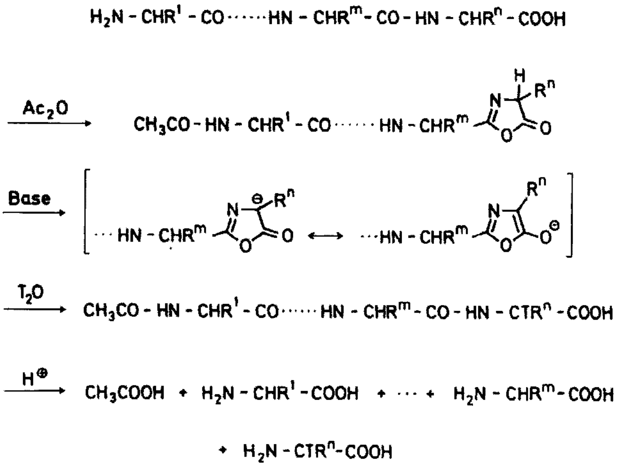
يمكن تحديد الحموض الأمينية ذات المطراف النتروجيني بمعادلة البروتين بـ 1-فلورو-4,2-ثنائي نيترو بنزين (كاشف سانغر؛ قارن 2.2.4.2.1) أو بـ 5-ثنائي ميثيل أمينونافثالين-1-سلفونيل كلوريد (كلوريد الدانسيل dansyl chloride؛ قارن 1.2.4.2.1). ويتمثّل الاحتمال الآخر بالتفاعل مع السيانات، متبوعاً بإزالة الحمض الأميني ذي المطراف النتروجيني على شكل هيدانتوين، وفصل الحمض الأميني وإصحاحه عبر شطر الهيدانتوين (قارن 3.2.4.2.1). لأنّ الحمض الأميني ذا المطراف النتروجيني (وتسلسل الحمض الأميني القريب إلى المطراف النتروجيني) قابل للحلمهة بالأمينو ببتيداز، حيث ينبغي التذكّر هنا أنّ معدّل الحلمهة يعتمد على السلاسل الجانبية للحمض الأميني وأن ثمالات البرولين لا تُشطر. ويُطلب الإجراء الخاص عندما تُؤَسْيَل ثمالة المطراف النتروجيني N-terminal residue (الحموض الأمينية ذات النهاية N-فورميل أو -Nأسيتيل، أو حمض البيروغلوتاميك).

يمكن تحديد الحموض الأمينية ذات المطراف الكربوني C-terminal amino acid بوساطة عملية التحلل بالهيدرازين hydrazinolysis التي يوصي بها *Akabori*:



(83.1)

ثم يُفصل الحمض الأميني ذو المطراف الكربوني من هيدرازيدات الحموض الأمينية، مثال، عبر راتين مبادل للكاتيون، ويستعرف. ومن الممكن تعليم الحمض الأميني ذي المطراف الكربوني عبر المعايرة الانتقائية بالأوكسازولينون oxazolinone:

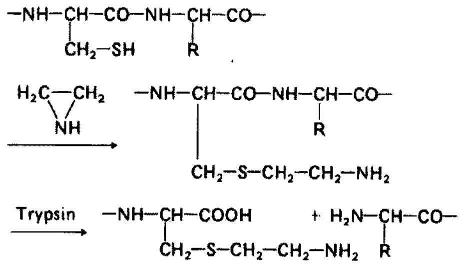


(84.1)

يمكن إزالة الحموض الأمينية ذات المطراف الكربوني إنزيمياً بوساطة الكربوكسي ببتيداز A الذي يشطر على نحو تفضيلي الحموض الأمينية ذات السلاسل الجانبية الأروماتية والأليفاتية الضخمة، والكربوكسي ببتيداز B الذي يُحبِّذ شطر الليزين والأرجينين والحموض الأمينية ذات السلاسل الجانبية المعتدلة أو بوساطة الكربوكسي ببتيداز C الذي يشطر البرولين، لكن بنوعية أقلّ.

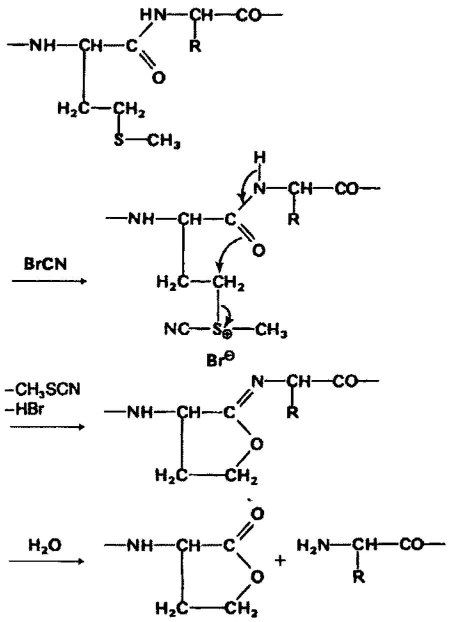
3.1.4.1 الحلمهة الجزئية Partial Hydrolysis

تجري عادةً تجزئة السلاسل الببتيدية الطويلة. ثم تُفصل الشُدف وتُحلّل إفرادياً من أجل تسلسلات الحموض الأمينية. ويُنجز التشطُّر الإنزيمي الانتقائي لروابط الببتيد أولياً بوساطة التريبسين، الذي يشطر روابط الليزين Lys-X والأرجينين Arg-X على نحو شامل، والكيموتريبسين، الذي يشطر روابط الببتيد بنوعية أقل (Tyr-X، Phe-X، Trp-X، Leu-X). ويتأثر الهجوم الإنزيمي بتحوير البروتين. فعلى سبيل المثال، إن أسيلة مجموعة الأمين ε-amino لليزين تُحدِّد حلمهة التريبسين للأرجينين Arg-Xx (قارن 3.1.4.4.1 و4.1.4.4.1)، في حين أنّ استبدال المجموعة SH- لثُمالة السيستئين بوضع مجموعة أمينو إيثيل يُقدِّم موضع تشطُّر جديد للتريبسين في الجزيء "ثمالة الليزين الكاذبة pseudolysine residue".



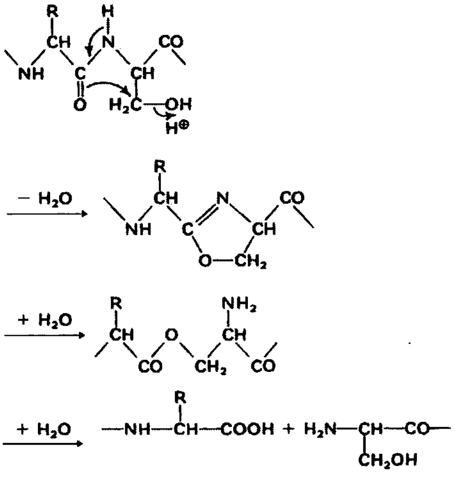
(85.1)

أيضاً جرى تفضيل البروتيناز الداخلي C لحمض الغلوتاميك (endoproteinase Glu-C) من العنقودية الذهبية *Staphylococcus aureus* V8 من أجل الحلمهة الإنزيمية النوعية لسلاسل الببتيد. إنه يشطر روابط حمض الغلوتاميك Glu-X (في دارئة كربونات الأمونيوم ذات pH 8.7 أو دارئة أسيتات الأمونيوم ذات pH 4.0) وأيضاً الروابط Glu-x مع Asp-X (في دارئة الفسفات ذات pH 8.7). أمّا الأسلوب الكيميائي الهام جداً للتشطر الانتقائي فيستخدم بروميد السيانوجين (BrCN) لمهاجمة إرتباطات الميثيونين Met-X (التفاعل 86.1).



(86.1)

تُبيِّن حلمهة البروتينات بالحموض القوية فرقاً في معدلات حلمهة روابط الببتيد اعتماداً على السلسلة الجانبية الملاصقة للحمض الأميني. والروابط المُكتنفة للمجموعات الأمينية للسيرين والثريونين حسّاسة على نحو خاص للحلمهة. يرجع سبب هذا التأثير إلى هجرة النتروجين إلى الأكسجين - أسيل (N→O-acyl) خلال الأُوكسازولين والحلمهة اللاحقة للرابط الإستري:

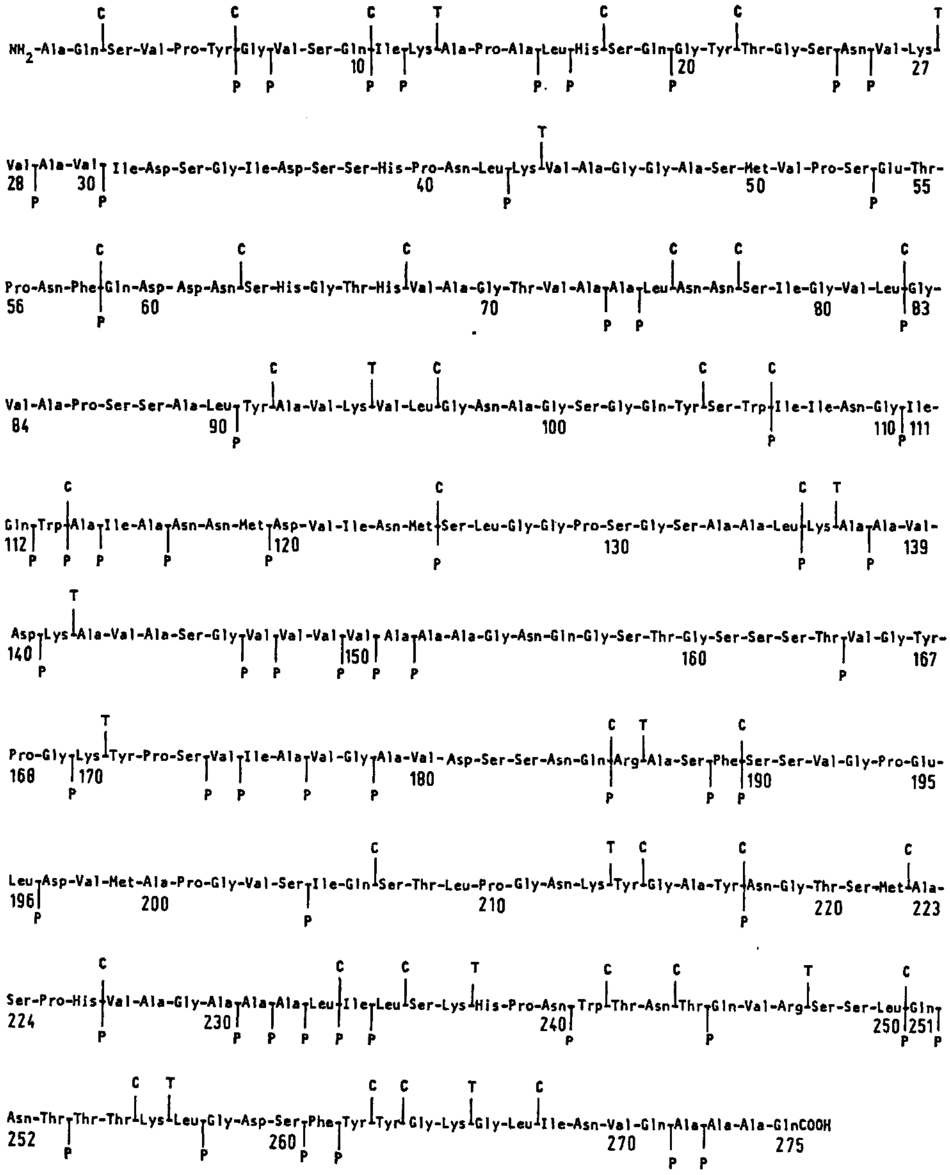


(87.1)

تشطر حلمهة البروتينات بوساطة الحموض المخفّفة روابط الأسبارتيل aspartyl-X على نحو تفضيلي.

يُنجز فصل شُدف الببتيد عبر استشراب عمود الهلام أو العمود المبادل للأيونات باستخدام دارئة طيارة كشاطف (بيريدين، أسيتات المورفولين) يمكن إزالتها بالتجفيف - بالتجميد للأجزاء المجموعة. وقد اكتسب فصل الببتيدات والبروتينات بوساطة الاستشراب السائل الرفيع الإنجاز ذو الطور المعكوس reversed-phase HPLC أهمية كبيرة، باستخدام الدارئات الطيارة الممزوجة مع المذيبات العضوية، والذوابة في الماء كطور متحرك.

تُنجز تجزئة البروتين بوساطة تقنيات مختلفة إنزيمية/كيميائية، على الأقل بوساطة إنزيمين مختلفي النوعية. ويُكمل ترتيب الببتيدات الناتجة في نفس الترتيب الذي توجد فيه في البروتين السليم، بمساعدة التسلسلات المتراكبة. وإن مبدأ هذه الطريقة مشروح بالنسبة للسبتيليزين subtilisin BPN (انزيم حالّ للبروتين) كمثال في (الشكل 11.1).

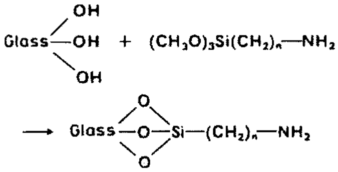


الشكل 11.1: السبتيليزين BPN؛ تُحلمه روابط الببتيد بالتريبسين (T)، والكيمو تريبسين (C)، والببسين (P).

4.1.4.1 تحليل التسلسل Sequence Analysis

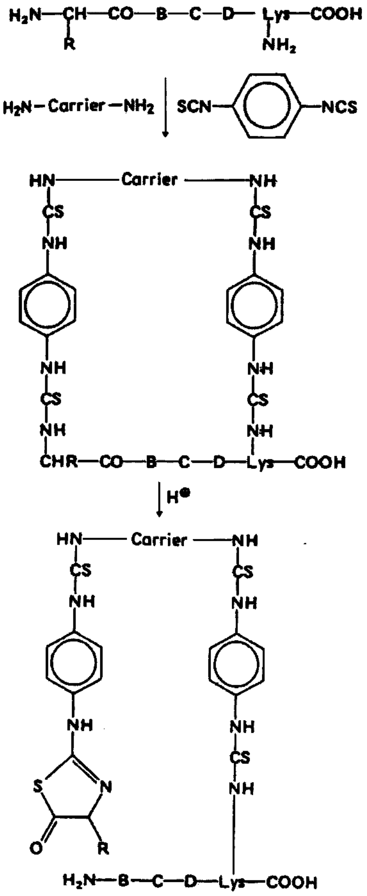
يُعدّ تفاعل التدرّك لـــ *Edman* طريقةً كلاسيكية. إذ يكتنف التدرّك التدريجي للببتيدات بوساطة الفينيل إيزو ثيوسيانات (قارن 3.2.4.2.1) أو المشتقات الملائمة، مثال، ثنائي ميثيل أمينو آزوبنـــزين إيزوثيوسيانات (DABITC). فالفينيل ثيو هيدانتوين الناتج، إمّا أن يُحدَّد مباشرة أو يُعاد إصحاح الحمض (استرجاع) الأمينـــي. وتُنجز التفاعلات التدريجية في محلول

أو على الببتيد المرتبط إلى حامل carrier، أي الطور الصلب. وقد جُعل كلٌّ من الأسلوبين آلياً ("المُسلسل sequencer"). أمّا الحوامل المستخدمة فتتضمن الراتينات التي تحتوي مجموعات أمينية (مثال، أمينو بوليستيرين) أو الخرزات الزجاجية glass beads المعاملة بالأمينو ألكيل سيلوكسان:



(88.1)

ثم تُلصق الببتيدات بالحامل عبر مجموعات الكربوكسيل (التنشيط بثنائي إيميد الكربون أو بثنائي إيميدازول الكربونيل، مثل حالة تخليق الببتيد) أو عبر مجموعات الأمين. على سبيل المثال، إن قطعة الببتيد الناتجة عن حلمهة البروتين بوساطة التريبسين فيها الليزين كحمض أميني ذي مطراف كربوني. يُلصق بالحامل بوساطة بارا فنيلين ثنائي إيزو ثيوسيانات p-phenylene-diisothiocyanate عبر مجموعتي الأمين الألفا -α وε. وإنّ المعاملة الحمضية للحامل ضمن شروط التدرك لـ *Edman* تشطر الرابط الببتيدي الأول. ثم يُنجز إجراء *Edman* هذا على الببتيد الأقصر من خلال التفاعلات الثاني والثالث وبقية التفاعلات التالية المتكررة:



(89.1)

تسمح التفاوتات الزهيدة جداً بالعمل في مجال البيكومول. إذ يُثبَّت البروتين على قرص الليف الزجاجي، في حيِّز التفاعل،

وتُضاف كواشف الإقتران والشطر وتُزال في مجرى الغاز الحامل (تتابُع طور البخار).

بعيداً عن تدرُّك *Edman*، تستطيع الطرق الأخرى إعطاء معلومات إضافية قيِّمة عن تحليل التسلسل. تتضمَّن هذه الطرق الحلمهة الأمينو ببتيداز والكربوكسي ببتيداز كما هو مُنوَّه في حالة تحليل المجموعة النهائية وتجزأ مشتقات الببتيد الطيارة الملائمة في مقياس الطيف الكتلوي mass spectrometer.

5.1.4.1 إشتقاق تسلسل الحمض الأميني من تسلسل نوكليوتيد المورِّثة المُرمِّزة
Derivation of Amino Acid Sequence from the Nucleotide Sequence of the Coding Gene

يتزايد عدد البروتينات التي جرى تمييز المورِّثة المُرمِّزة لها في المجين genome، على نحو مطّرد. على كل حال، إن جزءاً ملموساً من تسلسلات الحموض الأمينية المعروفة اليوم جرى اشتقاقها مسبقاً من تسلسلات النوكليوتيد المرمِّز لها.

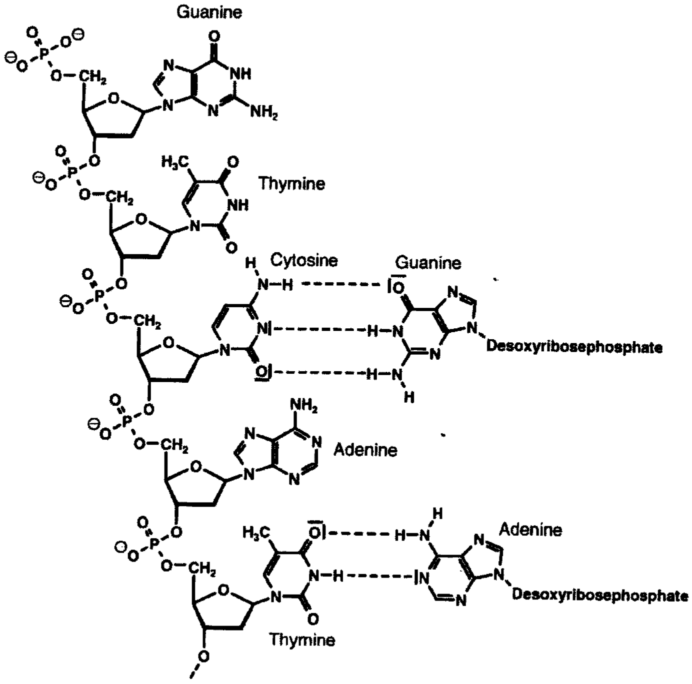
تُوصف هنا باختصار أرضية هذه العملية. إذ تتكوّن النوكليوتيدات من أربع قواعد bases مختلفة ومن 2-ديوكسي ريبوز وحمض الفسفوريك. إنها وحدات البناء للحمض الريبي النووي المنزوع الأوكسجين (الدنا DNA) الكبير الجزيء. وتُعدّ النوكليوتيدات مرتبطةً عبر 2-ديوكسي ريبوز وحمض الفسفوريك على شكل 3′→5′-ثنائي الإستر. ففي DNA، يُربط أثنان من طيقان عديد النوكليوتيد معاً في كل حالة عبر روابط جسور الهيدروجين لإعطاء حلزون مزدوج. وتُعدّ قواعد الثيمين والأدينين وأيضاً السيتوزين والغوانين مُتمِّمات (قارن المعادلة 90.1). إنّ الدنا هو حامل المعلومات الوراثية (الجينية) التي تضبط التخليق البيولوجي للبروتين عبر الإنتساخ إلى الحمض النووي الريبوزي/حمض الريبونوكلييك (الرنا RNA) المرسال. فعند الترجمة إلى بروتينات، يقوم تسلسل القواعد بترميز التسلسل الأوّلي للحموض الأمينية. وهنا، يقوم ثلاثة من القواعد الأربع، الأدينين، الغوانين، السيتوزين والثيمين (المختصرة AGCT)، في كل حالة بتحديد حمض أميني واحد، مثال، الـ UGG تُرمِّز من أجل التريبتوفان (قارن الشكل 12.1).

UUU Phe	UCU Ser	UAU Tyr	UGU Cys
UUC Phe	UCC Ser	UAC Tyr	UGC Cys
UUA Phe	UCA Ser	UAA Stop	UGA Stop
UUG Phe	UCG Ser	UAG Stop	UGG Trp
CUU Leu	CCU Pro	CAU His	CGU Arg
CUC Leu	CCC Pro	CAC His	CGC Arg
CUA Leu	CCA Pro	CAA Gln	CGA Arg
CUG Leu	CCG Pro	CAG Gln	CGG Arg
AUU Ile	ACU Thr	AAU Asn	AGU Ser
AUC Ile	ACC Thr	AAC Asn	AGC Ser
AUA Ile	ACA Thr	AAA Lys	AGA Arg
AUG Met	ACG Thr	AAG Lys	AGG Arg
GUU Val	GCU Ala	GAU Asp	GGU Gly
GUC Val	GCC Ala	GAC Asp	GGC Gly
GUA Val	GCA Ala	GAA Glu	GGA Gly
GUG Val	GCG Ala	GAG Glu	GGG Gly

الشكل 12.1: الشيفرة الوراثية.

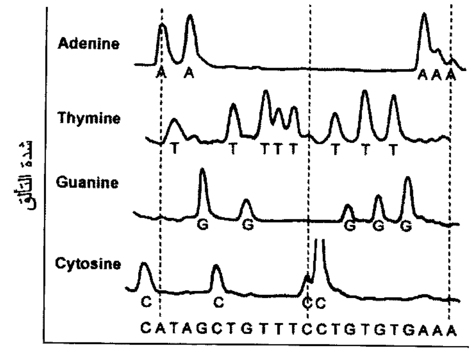
لهذا، يمكن إشتقاق التسلسل الأولي للبرتين من تسلسل النوكليوتيد (القاعدة). وبالنسبة لتسلسل الدنا، فإن الطريقة المختارة هي عملية النزع المضاعف للأوكسجين dideoxy process (عملية إنهاء السلسلة chain termination process) التي أدخلها *Fred Sanger* عام 1975. ويستند مبدؤها إلى الإنهاء النوعي للتخليق الأنزيمي لطاق الدنا DNA strand بوساطة وسائل من بوليميراز الدنا عبر استخدام 2′,3′-ثنائي ديوكسي نوكليوتيد (2′,3′-dideoxynucleotide) أي لمنع البلمرة عبر تكوين -

′3←′5فسفوثنائي إستر عند موقع القاعدة المنوطة هنا. على سبيل المثال، إذا استُخدم ′3,′2-دي ديوكسي نوكليوتيد الغوانين، فإنّ التخليق البيولوجي يُوقف عند الغوانين في كل حالة. ولكشف كل تمالات الغوانين، يُستخدم حوالي 0.5 مول % فقط من ثنائي ديوكسي نوكليوتيد المنوط (استناداً على 2-ديوكسي نوكليوتيد). يُحصل بهذه الطريقة على شُدف الدنا DNA fragments ذات الأطوال المتفاوتة، وكلها لها نفس النهاية-′5 وبالتالي تُعلّم mark موقع القاعدة.



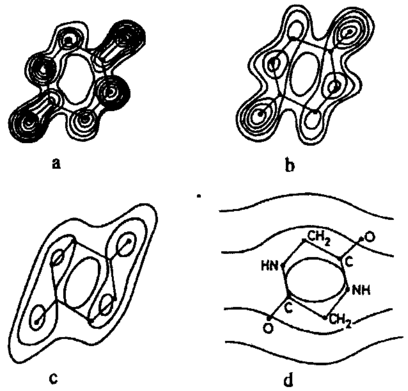
(90.1)

تُعدّ مادة بدء العمل هجيناً من الدنا المجدول المُفرد single–stranded DNA المطلوب سلسلته ومشرع primer يتكوّن من حوالي 20 نوكليوتيد. ويُطوَّل هذا بمساعدة بوليمراز الدنا ومزيج من 4 نوكليوتيدات و3,2-ثنائي ديوكسي نوكيوتيد وحيد في كل حالة. يخدم المشرع كمواقع لبدء العمل مُحدَّد وكمُبدئ لإستهلال تخليق طاق الدنا المُتمِّم. لأنّ شُدف الدنا من مختلف الأطوال، التـــي يحصل عليها في أربع تجارب، تفصل بالرحلان الكهربـــي وفقاً للحجم الجزيئي. ومن أجل الكشف، إمّا أن



الشكل 13.1: كشف التألق لشُدَف الدنا المفصولة بالرحلان الكهربـــي والناتجة عن استخدام طريقة ثنائي الديوكسي (بحسب *Smith* وزملاؤه، 1986)

يوسم المشرع بأربع أصباغ متألّقة مختلفة (TAG) أو توسم الجزيئات الأربعة من ثنائي ديوكسي نوكليوتيد بأصباغ متألّقة مختلفة. ففي الحالة الأولى، يُجرى 4 سلاسل من التجارب بوساطة مشارع موسومة على نحو متفارق وواحد من الجزيئات الأربعة لثنائي ديوكسي نوكليوتيد في كل حالة. فتُولّف الشحنات وتُفصل معاً بالرحلان الكهربي. وتُحدَّد السلسلة الأولية من الإشارات singals المقاسة عند أطوال الموجات المختلفة (الشكل 13.1). وعندما تُستخدم 4 جزيئات من ثنائي ديوكسي نوكليوتيد الموسومة على نحو متفارق/ مختلف، فإن المشرع لايوسم. وكبديل، يمكن أيضاً وسم النوكليوتيدات ثنائي ديوكسي نوكليوتيد إشعاعياً (مثال، بالفسفور المشع ^{32}P). وفي هذه الحالة، يكون من المطلوب أيضاً أربع تخليقات للدنا منفصلة.



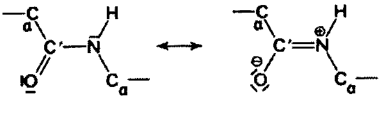
الشكل 14.1: نماذج توزّع الكثافة الالكترونية لـ 5,2-ثنائي أوكسو بيبرازين مع تغيُّر مدى الميز resolution. **a** 0.11 نانومول، **b** 0.15 نانومول، **c** 0.20 نانومول، **d** 0.60 نانو مول (بحسب *Perutz*، 1962)

2.4.1 الهيئة Conformation

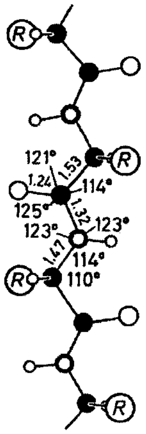
تتوافر المعلومات حول الهيئة/الشكل بوساطة تحليل مخطط البلورات بالأشعة السينية لبلورات البروتين وعبر قياس المسافة (≥30 نانومتر) بين البروتونات المختارة لسلسلة الببتيد (NH_i–NH_{i+1}، NH_{i+1}–$C_\alpha H_i$، NH_{i+1}–$C_\beta H_i$، $C_\alpha H_i$–$C_\alpha H_{i+1}$، $C_\alpha H_i$–$C_\beta H$) بوساطة مطياف الرنين النووي المغناطيسي للهيدروجين (H–NMR spectroscopy) في المحلول. وهذا يفترض أنّ كثيراً من الحالات تكون هيئة البروتين في الشكل البلّوري مشابهة لهيئته في المحلول. وكمثال، فإنّ توزُّعات الكثافة الالكترونية المحسوبة للمركب 5,2-ثنائي أوكسي بيبيرازين إستناداً على درجات متنوعة من المُيْز resolution، مُمثّلة في (الشكل 14.1). وتُعدّ الذرات الإفرادية مُوضَّحة جيداً عند 0.11 نانومتر. و لم يُنجز مثل هذا المَيْز مع البروتينات. وإنّ التموضُع المعوَّل عليه لذرة الكربون الألفا C_α-atom في سلسلة الببتيد يتطلّب مَيْزاً أقل من 0.3 نانومتر.

1.2.4.1 سلاسل الببتيد الممتدة Extended Peptide Chains

إنّ تحليل البنية بالأشعة السينية والقياسات الفيزيائية الأخرى لسلسلة ببتيد ممتدة على نحو كامل، تُبيِّن أطوال الروابط وزواياها (انظر تمثيل "الكرة والعصى" في الشكل 15.1). وللرابطة الببتيدية ميزة الرابطة المضاعفة جزئياً (40%) مع الالكترونات π المشاركة بين الرابطتين C′–O وC′–N وإنّ طاقة الرنين هي حوالي 83.6 كيلوجول/مول:



(91.1)

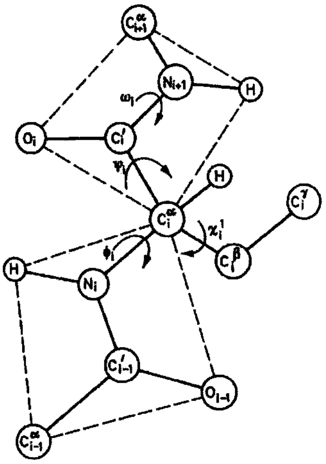


الشكل 15.1: بنية سلسلة ببتيد متطاولة. ● كربون، O أُكسجين، **O** نيتروجين، ○ هيدروجين و® وسلسلة جاذبية.

للرابطة هيئة المفروق trans في الحالة الطبيعية، أي أنّ أُكسجين مجموعة الكربونيل وهيدروجين مجموعة الـــ NH هُما في وضعية المفروق؛ أمّا هيئة المقرون cis، ذات الطاقة الإضافية 8 كيلوجول/مول فتوجد فقط في حالات استثنائية (مثال، في الببتيدات الحلقية الصغيرة أو في البروتينات قبل تُمالات البرولين).

هكذا، في الريبونوكلياز A، يكون لرابطتين X-Pro هيئة المفروق (برولين Pro-42 والبرولين Pro-117)، ولرابطتين أُخريتين هيئة المقرون (Pro-93 وPro-114). ويُحفِّز التوازن بين المتصاوغين بوساطة أنزيمات نوعية (مصاوغات الببتيديل - بروليل - المقرون/ المفروق). فهذا يسرِّع طَيّ سلسلة الببتيد (قارن 2.3.2.4.1)، الذي يحدُث بدئياً في كل الهيئات المفروقة بمصطلحات التخليق البيولوجي.

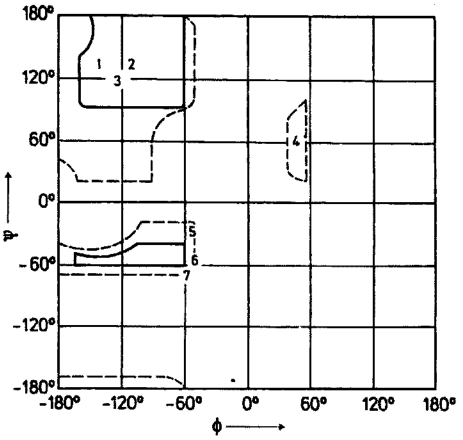
ثمّة ست ذرات من الروابط الببتيدية، C_i^α، C_i'، O_i، N_{i+1}، C_{i+1}^α وH_{i+1}، تقع في صحيفة plane واحدة (قارن الشكل 16.1). وبالنسبة للرابطة الببتيدية–المفروقة، ω_i هي 180°. ويُحدَّد موضع الصحيفتين المتجاورتين بقيمة عددية للزوايا ψ_i (الرابطة الدورانية بين كربون الكربونيل وα-carbon) وϕ_i (الرابطة الدورانية بين نتروجين الأميد amide-N وكربون ألفا). وبالنسبة لسلسلة الببتيد الممتد، تكون $\psi_i = 180°$ و$\phi_i = 180°$. ومن الممكن أيضاً وصف موضع السلاسل الجانبية عبر سلسلة من الزوايا χ_i^{1-n}.



الشكل 16.1: تعاريف زوايا اللّوي في السلسلة الببتيدية

$\omega_i = 0°$ for $C_i^\alpha - C_i' / N_{i+1} - C_{i+1}^\alpha \rightarrow$ cis,
$\psi_i = 0°$ for $C_i^\alpha - N_i / C_i' - O_i \rightarrow$ trans,
$\phi_i = 0°$ for $C' - C_i' / N_i - H \rightarrow$ trans,
$\chi_i = 0°$ for $C_i^\alpha - N_i C_i^\beta - C_i \rightarrow$ cis

تُعدّ الزوايا موجبة عندما يكون الدوران باتجاه عقارب الساعة ومنظورة من جانب المطراف النتروجيني للرابطة أو (بالنسبة إلى X) من الذرة الأقرب إلى السلسلة الرئيسة على نحو مناسب.



الشكل 17.1: ميان الـ ϕ و ψ (خطيطة Ramachandran). الهيئات المسموحة للحموض الأمينية ذات ذرة الكربون C^{β} المأخوذة عبر استعمال مسافات التماس الطبيعية (——) والمحدودة (- - -)، من أجل الذرات غير المرتبطة، من (الجدول 20.1). بنـــى الصفحة البيتا: عكسي التوازي (1)؛ متوازي (2)، مفتول (3)، الحلزونات: -α، أيسر (4)، 3_{10} (5)، α، أيمن (6)، π (7).

2.2.4.1 البنية الثانوية (عناصر البنية النظامية) Secondary Structure (Regular Structural Elements)

إنّ البنية الأولية تعطي تسلسل الحموض الأمينية في سلسلة بروتينية ما في حين أنّ البنية الثانوية تبيِّن ترتيب هذه السلسلة في الفضاء. ولا تكون السلاسل الببتيدية في الشكل الممتد أو غير المطوي ($\psi_i, \phi_i = 180°$). ويمكن ملاحظة أنّ وجود ψ_i وϕ_i في النماذج على مسافة أصغرية مسموح بها بين الذرات غير المرتبطة (الجدول 20.1)، يفترض زوايا خصوصية فقط. يُقدِّم (الشكل 17.1) المجالات المسموح بها للحموض الأمينية غير الغليسين ($H \neq R$). فالمجال أعرض للغليسين ($H=R$). ويُبرهن (الشكل 18.1) أنّ معظم البروتينات المختلفة الثلاثة عشر ذات تمالات الحمض الأميـــني التـــي تقارب 2500 تمتلك قيم الأزواج ψ,ϕ-paris ضمن المجال المسموح. وعندما يوجد وفرة من أزواج متعادلة ψ,ϕ-paris على التوالي في سلسلة ببتيدية، فإن السلسلة تكتسب عناصر بنيوية متكررة نظامياً. وإنّ أنماط العناصر البنيوية مجموعة في (الجدول 21.1).

الجدول 20.1: المسافات الأصغرية للذرات غير المرتبطة (أنغسترون Å)

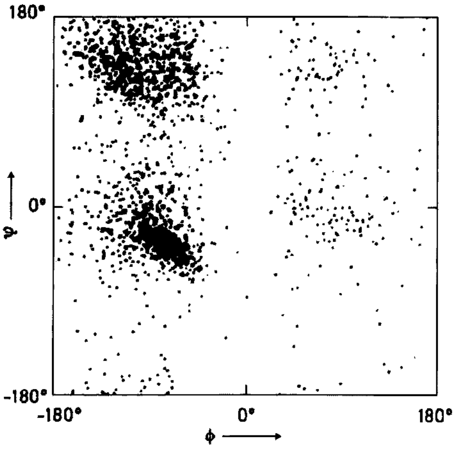
	C	N	O	H
C	3.20[a] (3.00)[b]	2.90 (2.80)	2.80 (2.70)	2.40 (2.20)
N		2.70 (2.60)	2.70 (2.60)	2.40 (2.20)
O			2.70 (2.60)	2.40 (2.20)
H				2.00 (1.90)

[a] قيم طبيعية
[b] قيم عالية جداً

الجدول 21.1: العناصر البنيوية النظامية (البنـــى الثانوية) في عديدات الببتيد

البنية	Φ (°)	ψ (°)	n[a]	d[b] Å	r[c] Å	التعليق
الصحيفة المطوية البيتا، المتوازي	−119	+113	2.0	3.2	1.1	توجد عادة في قطاعات السلاسل المتجاورة للبروتينات الكروية
الصحيفة المطوية البيتا، عكسي التوازي	−139	+135	2.0	3.4	0.9	شائعة في البروتينات وعديدات الببتيد التخليقية
الحلزون 3_{10}	−49	−26	2.3	2.0	1.9	ملحوظة عند نهايات الحلزونات الألفا
الحلزون ألفا، التفاف يساري	+57	+47	3.6	1.5	2.3	شائعة في البروتينات الكروية، مثل وضعية الوضيعة في البروتينات الليفية
الحلزون ألفا، التفاف يمينـــي	−57	−47	3.6	1.5	2.3	عديد الحموض الأمينية-D-عديد (β-بنـــزيل-أسبارتات-L
الحلزون π	−57	−70	4.4	1.15	2.8	افتراضي
عديد الغليسين II	−80	+150	3.0	3.1		مشابه لتكوين الصحيفة البتا عكسية التوازي
عديد الغليسين II، التفاف يساري	+80	−150	3.0	3.1		عديد الغليسين التخليقي هو مزيج من الحلزونات اليسرى واليمنى؛ في بعض الغبروينات الحرير، نجد الحلزون الأيسر
عديد البرولين -L (I)	−83	+158	3.3	1.9		عديد البرولين-L- التخليقي، فقط الروابط الببتيدية المقرونة
عديد البرولين-L (II)	−78	+149	3.0	3.1		كعديد الغليسين الأيسر II، وكحلزون ثلاثي في الكولاجين

[a] ثمالات الحمض الأمينـــي بكل لفة
[b] الارتفاع باتجاه المحور، لكل ثمالة
[c] نصف قطر الحلزون



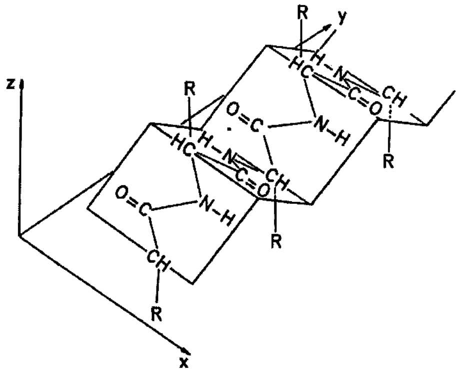
الشكل 18.1: مبيان ϕ، ψ للقيم الملاحظة للبروتينات الثلاثة عشر التـــي تحتوي على إجمالي 2500 حمض أمينـــي.
(بحسب *Schulz* و*Schirmer*، 1976)

1.2.2.4.1 الصحيفة البيتا β–Sheet

إنّ لعناصر البنية النظامية (بنـــى الصحيفة المطوية) قيماً في المجال $\phi = -120°C$ و$\psi = +120°C$. وتكون السلسلة الببتيدية مطوية قليلاً دائماً على الذرة C_α (قارن الشكل 19.1)، ولهذا تمتد السلاسل الجانبية R على نحو متعامد مع محور امتداد

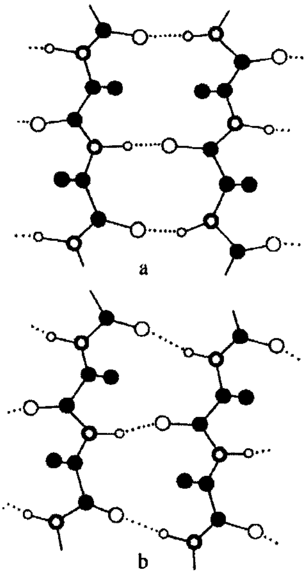
السلسلة، أي أنّ السلاسل الجانبية تُبدِّل بروزاتها على نحو متعاقب من z+ إلى z-. وتكون مثل هذه البنية المطويّة ثابتة عندما توجد سلاسل كثيرة.

وبالتالي، تتآثر السلاسل القريبة على طول المحور x عبر ارتباط الهيدروجين، ممّا يُقدِّم الارتباط - المتصالب المطلوب للثبات. عندما تلُفّ السلاسل المتجاورة في نفس الإتجاه، تكون السلاسل الببتيدية متوازية. ويقدِّم هذا بنية صحيفيّة مسطحة متوازية. أمّا عندما تلُفّ السلاسل في اتجاهات متعاكسة، يجري تثبيت بنية صحيفية مسطحة عكسية التوازي (الشكل 20.1). وإنّ البنـــى الصحيفية المفتولة، ذات الطاقة الحرّة الأقل، التـــي تترتَّب المحاور الرئيسة للسلاسل المجاورة لها بزاوية 25° (الشكل 21.1)، شائعة أكثر من البنـــى الصحيفية المسطحة.

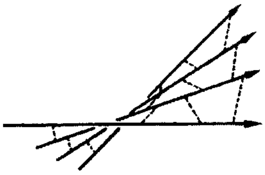


الشكل 19.1: بنية صحيفية مطوية لسلسلة ببتيدية

يمكن أيضاً اعتبار البنـــى البيتا كحلزون خصوصي ذي ثمالتين مستمرتين في كل لفّة. ولا يمكن تكوين البنية البيتا مع البرولين.



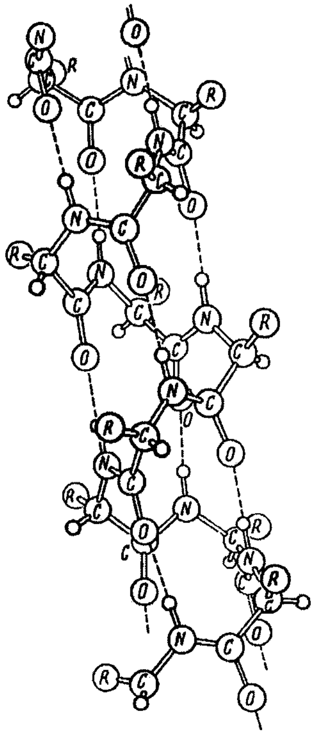
الشكل 20.1: تمثيل مبيانـــي لترتيبات السلسلة الببتيدية عكسية التوازي (**a**) والمتوازية (**b**)



الشكل 21.1: تمثيل مبيانـــي لبنية صحيفة ملوية لسلاسل ببتيدية متوازية (بحسب Schulz وSchirmer، 1979)

2.2.2.4.1 البنـــى الحلزونية Helical Structures

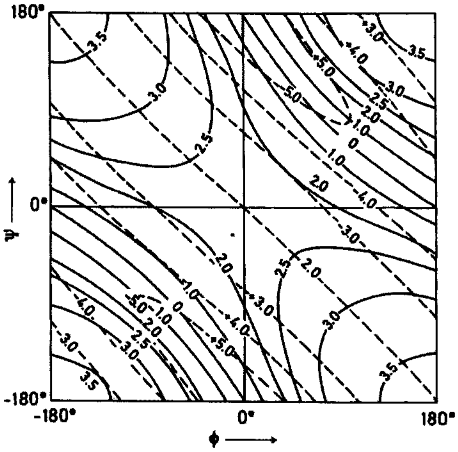
ثمّة عناصر بنيوية نظامية ثلاثة في المجال $\phi = -60°$ و$\psi = -60°$ (قارن الشكل 17.1) الذي تكون فيه السلاسل الببتيدية مُلتفّة مثل اللولب المُحلزن. تُثبَّت هذه البنـــى عبر جسور الهيدروجين داخل السلسلة التـــي تمتد موازيةً لمحور الحلزون تقريباً، رابطةً مجموعات الـــ CO والـــ NH على نحو متصالب، أي المجموعة CO لثمالة الحمض الأمينـــي i مع المجموعة NH من الثمالة i + 3 (الحلزون 3_{10}^-)؛ وi + 4 (الحلزون الألفا α) أو i + 5 (الحلزون π).



الشكل 22.1: حلزون الألفا اليمينـــي الاتجاه.

يُعدّ الحلزون الألفا α-helix بنيةً شائعة جداً، وبالنسبة لعديدات الببتيد من الحموض الأمينية L يكون الحلزون الألفا يمينياً حصراً (الشكل 22.1). فالحلزون الألفا الأيسري غير مُحبَّذ من ناحية الطاقة بالنسبة للحموض الأمينية المياسرة L، لأن السلاسل الجانبية تكون آنئذٍ في تماس وثيق مع هيكل البنية. ولا يكون الحلزون الألفا ممكناً مع البرولين. لوحظ الحلزون 3_{10} عند نهايات الحلزونات الألفا فقط وليس كبنية نظامية مستقلة. ويُعدّ الحلزون π افتراضياً. تُعرف الهيئتان الحلزونيتان بعديد البرولين (I و II). لأنه يحتوي عديد البرولين I روابط ببتيدية مقرونة فقط وهو يمينـــي الاتجاه، في حين يحتوي عديد البرولين

II روابط ببتيدية مفروقة وهو أيسري. ويعتمد ثبات الهيئتين على المذيب وعوامل أخرى. ففي الماء يسود عديد البرولين II. ويوجد عديد الغليسين في هيئتين أيضاً. فعديد الغليسين I هو بنية بيتا، في حين يتناسب عديد الغليسين II كثيراً مع حلزون عديد البرولين II. يتميَّز الحلزون بالزوايا ϕ وψ، أو بالمتثابتات المشتقّة من هذه الزوايا: n، عدد ثمالات الحمض الأميني في اللفّة الواحدة؛ d، الإرتفاع على طول المحور الرئيس لكل ثمالة حمض أميني؛ وr، نصف قطر الحلزون. هكذا، فإن المعادلة من أجل الصوت pitch (p)، هي p = n . d. وإنّ المتثابتين n وd ممثّلان ضمن مخطط الـ ϕ وψ في (الشكل 23.1).



الشكل 23.1: مبيان ϕ وψ مع متثابتات الحلزون الملحوظة (---) n و d (——). (بحسب *Schulz* و*Schimer*، 1979).

الجدول 22.1: اللفّات البيتا في السلسلة الببتيدية لليزوزيم بياض البيض

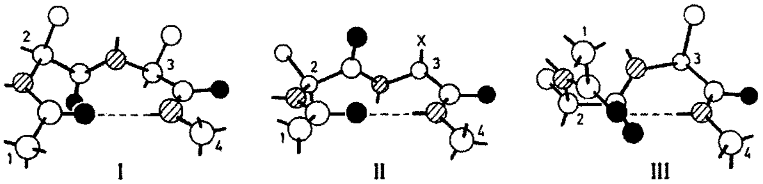
رقم الثمالة	التسلسل			
20–23	Y	R	G	Y
36–39	S	N	F	N
39–42	N	T	Q	A
47–50	T	D	G	S
54–57	G	I	L	E
60–63	S	R	W	W
66–69	D	G	R	T
69–72	T	P	G	S
74–77	N	L	C	N
85–88	S	S	D	I
100–103	S	D	G	D
103–106	D	G	M	N

3.2.2.4.1 اللّفّات العكسية Reverse Turns

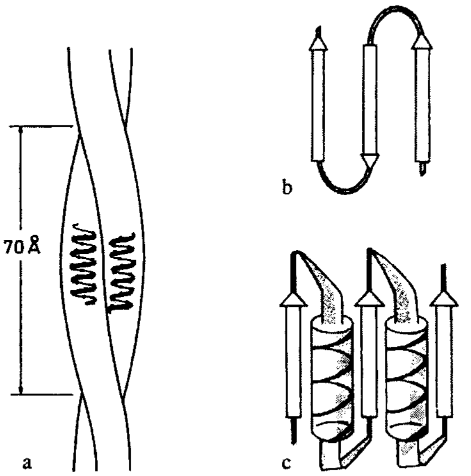
تُعدّ اللفات العكسية، اللفات البيتا والحَنْيات البيتا، ملمحاً هاماً لهيئة البروتينات الكروية. إنها تحدُث عند زوايا "دبوس الشعر"، حيث تُبدِّل السلسلة الببتيدية اتجاهها على نحو مفاجئ. مثل هذه الزوايا تكتنف ثمالات حموض أمينية أربعة، تتضمَّن عادةً البرولين والغليسين. وثمّة أنماط معروفة من اللّفات؛ أهمها النمط I (42% من أصل 421 لفّة مفحوصة). نمط II (15%) ونمط III (18%) انظر الشكل 24.1. إن كل ثمالات الحموض الأمينية مسموحة في النمط I، باستثناء البرولين في الموضع 3. وفي النمط II، يكون الغليسين مطلوباً في الموضع 3. أما في النمط III، الذي يتناسب مع الحلزون 3_{10}، فيُسمح بكلّ الحموض الأمينية. وإن تسلسلات الحنيات البيتا للّيزوزيم بارزة في (الجدول 22.1) كمثال.

4.2.2.4.1 البنـــى الثانوية جداً Super-Secondary Structures

برهن تحليل البنـــى البروتينية المعروفة على وجود العناصر النظامية في أشكال توليفية. من الأمثلة على ذلك، الحلزون الألفا الوشيعي المُلتف (الشكل a25.1)، والقطع السلسلية ذات البنـــى البيتا العكسية التوازي (البنية المتعرِّجة البيتا؛ الشكل b25.1) وتوليفات الحلزون الألفا مع البنـــى البيتا (مثال، βαβαβ؛ الشكل c25.1).



الشكل 24.1: لفّات السلاسل الببتيدية (اللفات β)، الأنماط I-III. ○ كربون، ⊘ نتروجين، ● أكسجين. وإنّ ذرات الكربون الألفا لثمالات الحمض الأمينـــي مُعلّمة 1-4 . X = لايسمح بالسلسلة الجانبية.



الشكل 25.1: البنية الثانوية الحلزونية جداً (بحسب *Schulz* و*Schirmer*، 1979). **a** الحلزون الألفا الوشيعي الملتف، **b** المتعرِّج البيتا، **c** البنية βαβαβ.

3.2.4.1 البنـــى الثالثية والرابعية Tertiary and Quaternary Structures

يمكن تقسيم البروتينات إلى مجموعتين كبيرتين على أساس الهيئة: (a) البروتينات الليفية (الليفية) أو الصلبة، (b) البروتينات المطويّة أو الكروية.

1.3.2.4.1 البروتينات الليفية Fibrous Proteins

تُحزم سلسلة الببتيد الكاملة أو تُرتَّب ضمن بنية نظامية مفردة لضرْب من البروتينات الليفية. ومن أمثلتها كيراتين الصوف (الحلزون الألفا)، وفبروين الحرير (بنية الصفيحة البيتا) والكولاجين (حلزون ثلاثي). إذ ينجز ثبات هذه البنـــى عبر الارتباط داخل الجزيئي (تآثر كهربـــي راكد وارتباطات ثنائية السلفيد، ولكن الروابط الهيدروجينية والتآثرات الكارهة للماء هي الرئيسة).

2.3.2.4.1 البروتينات الكروية Globular Proteins

تُخلط العناصر البنيوية النظامية مع قطع السلاسل الممتدة على نحو عشوائي (البنـــى الملتفة عشوائياً) في البروتينات

الكروية. وتُعدّ نسبة العناصر البنيوية النظامية متباينة جداً 20-30% في الكازيئين، 45% في الليزوزيم و75% في الميوغلوبين (الجدول 23.1). ويُعرف خمس مجموعات فرعية بنيوية في هذه المجموعة من البروتينات: (1) وجود الحلزونات-α فقط؛ (2) وجود البنـــى-β فقط؛ (3) وجود البروتينات الحلزونية-α والبنيوية-β في قطع منفصلة من السلسلة الببتيدية؛ (4) تناوُب الحلزون الألفا والبنـــى البيتا على طول السلسلة الببتيدية؛ و(5) عدم وجود الحلزون الألفا والبنـــى البيتا.

الجدول 23.1: نسبة "العناصر البنيوية النظامية" الموجودة في البروتينات الكروية المتنوعة.

البروتين	الحلزون α	البنـــى البيتا	n_G	n	%
الميوغلوبين	3–16[a]			14	
	20–34			15	
	35–41			7	
	50–56			7	
	58–77			20	
	85–93			9	
	99–116			18	
	123–145			23	
			151	173	75
الليزوزيم	5–15			11	
	24–34			11	
		41–54		14	
	80–85			6	
	88–96			9	
	97–101			5	
	109–125			7	
			129	63	49
الكازيئين-α_{s1}			199		ca. 30
الكازيئين-β			209		ca. 20

[a] عدد موضع ثمالة الحمض الأمينـــي في السلسلة.

n_G: العدد الإجمالي لثمالات الحمض الأمينـــي

n: ثمالات الحمض الأمينـــي ضمن البنية النظامية.

%: النسبة المئوية لثمالات الحمض الأمينـــي الموجودة في البنية النظامية.

لم تُفهم عملية طيّ السلسلة الببتيدية حتـــى الآن. إنها تبدأ عفوياً، وربما تنشأ من مركز واحد أو من عدة مراكز ذات ثبات كبير في البروتينات الضخمة. وإنّ النـــزعة لتكوين عناصر بنيوية نظامية تُظهر تطوراً مختلفاً جداً في ثمالات الحمض النووي المتنوعة. يُبرز (الجدول 24.1) معطيات مشتقّة من تحليل بروتينات كروية ذات هيئة معروفة. توضّح هذه المعطيات، على سبيل المثال، أن الحموض الأمينية Met، Leu, Glu، ALa تُكوِّن الحلزون على نحو قوي. في حين أن الـــ Gly والبرولين Pro ذات نزعة قوية لكسر الحلزون. يُعزِّزُ الـــ Val والـــ ILe والـــ Leu تكوين البنـــى الصفيحية المسطحة، بينما الـــ Asp، Glu والبرولين Pro تمنع ذلك.

يُعدّ البرولين Pro والغليسين Gly وحدتـــي بناء اللفّات. ولا يُفضِّل الأرجينين أيّاً من البنـــى الثلاث. يمكن التنبؤ بهيئات سلسلة حموض أمينية ما بوسائل من مثل هذه المعطيات.

إن طيّ السلسلة الببتيدية يحزمها على نحو كثيف عبر تكوين عدد كبير من الروابط غير التساهمية داخل الجزيء. وإن المعطيات عن طبيعة الروابط المكتنفة متوفرة في (الجدول 25.1).

الجدول 24.1: التوترات الطبيعية[a] لثمالات الحمض الأمينيي في عناصر البنية النظامية للبروتينات الكروية

الحمض الأميني	α-الحلزون (P_α)	الصحيفة المسطحة (P_β)	β-اللفة (P_t)
Ala	1.29	0.90	0.78
Cys	1.11	0.74	0.80
Leu	1.30	1.02	0.59
Met	1.47	0.97	0.39
Glu	1.44	0.75	1.00
Gln	1.27	0.80	0.97
His	1.22	1.08	0.69
Lys	1.23	0.77	0.96
Val	0.91	1.49	0.47
Ile	0.97	1.45	0.51
Phe	1.07	1.32	0.58
Tyr	0.72	1.25	1.05
Trp	0.99	1.14	0.75
Thr	0.82	1.21	1.03
Gly	0.56	0.92	1.64
Ser	0.82	0.95	1.33
Asp	1.04	0.72	1.41
Asn	0.90	0.76	1.28
Pro	0.52	0.64	1.91
Arg	0.96	0.99	0.88

[a] الملاحظ هو جزء/كسر من حمض أميني في عنصر بنيوي نظامي، متعلق بجزء من كل الحموض الأمينية من نفس العنصر البنيوي. $P = 1$ تعني توزع عشوائي؛ $P > 1$ تعني الإغناء، $P < 1$ تعني النفاد. تستند المعطيات على تحليل 66 بنية بروتينية.

تُعدّ الروابط الهيدروجينية المتكونة بين السلاسل الرئيسة، والسلاسل الرئيسة والجانبية ذات أهمية خاصّة من أجل الطيّ. ويبدو أنّ الجزء من المجموعات القطبية المكتنفة في بناء روابط الهيدروجين في البروتينات ذات الكتلة الجزيئية النسبية $Mr > 8.9$ كيلودالتون، ثابتة بنسبة 50%.

الجدول 25.1: أنماط الروابط في البروتينات

النمط	الأمثلة	قوة الرابطة (كيلوجول/مول)
Covalent bonds	–S–S–	ca. −230
Electrostatic bonds	$-COO^{-}H_3N^{+}-$	−21
	>C=O O=C<	+1.3
Hydrogen bonds	–O–H··· O<	−16.7
	>N–H··· O=C<	−12.5
Hydrophobic bonds	$-CH(CH_3)_2 \cdots (H_3C)_2CH-$	0.01[b]
	–Ala ··· Ala–	−3
	–Val ··· Val–	−8
	–Leu ··· Leu–	−9
	–Phe ··· Phe–	−13
	–Trp ··· Trp–	−19

[a] من أجل $\varepsilon = 4$

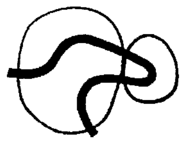
[b] في كل مساحة سطحية مقدارها $Å^2$

يقوم التآثر الكاره للماء للنواحي غير القطبية من السلاسل الببتيدية بدور هام أيضاً في طيّ البروتين. وهذه التآثرات مسؤولة عن حقيقة أنّ المجموعات غير القطبية تُطوى إلى مدى بعيد باتجاه داخل كرة البروتين. وقد جرى حساب المساحات السطحية المتاحة/المكشوفة على جزيئات الماء لكل من الأشكال غير المطوية والمطوية عفوياً لعدد من البروتينات الموحودية monomeric ذات الهيئات المعروفة. فالنسبة من السطح المكشوف في الحالة المتمددة، التـــي تنـــزع إلى التغلّف في داخل الكرة كنتيجة للطيّ، هي تابع خطي بسيط للوزن الجزيئي (M). إنّ اكتساب الطاقة الحرة للسطح المطوي هو $10\ kJnm^{-2}$.

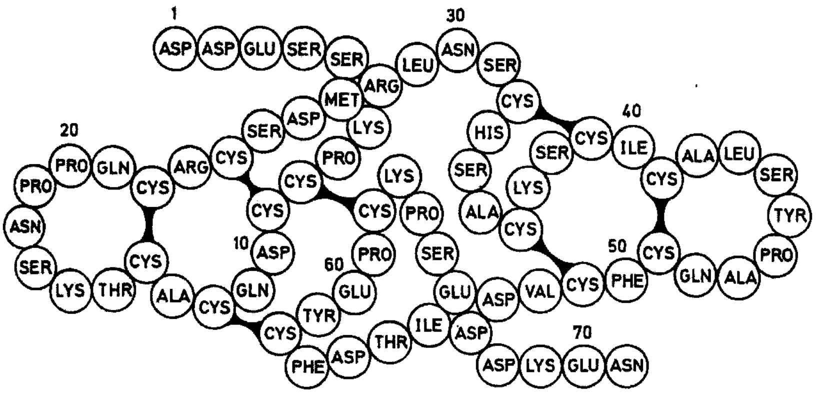
لهذا، يكون الإسهام الإجمالي الكاره للماء في الطاقة الحرة نتيجة الطي هو:

$$\Delta G_{HP} = 88\ M + 79 \cdot 10^{-5}\ M^2\ [J \cdot mol^{-1}] \quad (92.1)$$

هذه العلاقة مصدوقه ضمن المجال $6108 \leq M \leq 34{,}409$، ولكن يبدو أنها مصدوقه أيضاً بالنسبة للجزيئات الأكبر لأنها عادةً ما تتكون من ارتباطات مقلقلة من البروتينات الكروية المستقلة التـــي تدعى ميادين بنيوية (الشكل 26.1). تطوى البروتينات ذات الروابط ثنائية السلفيد بمعدّل أبطأ كثيراً من البروتينات الخالية من تلك الروابط. ولايتحدَّد الطيّ بمعدل تفاعل تكوين ثنائي السلفيد. لهذا يبدو أن عملية طيّ البروتينات المحتوية ثنائي السلفيد تجري بطريقة مختلفة. وتُعدّ العملية المعاكسة، عدم طيّ البروتينات، أبطأ جداً عبر وجود الروابط/الجسور ثنائية السلفيد التـــي يمنح الثباتية الكبيرة للبروتينات الكروية. إنّ هذه الثباتية فعالة خصوصاً تجاه منع التمسّخ. وكمثال على هذا هو مثبِّط *Bowman – Birk* من فول الصويا (الشكل 27.1) الذي يثبط نشاط التريبسين والكيموتريبسين. فبنيته الثلاثية تُثبَّت بوساطة سبعة جسور/روابط ثنائية السلفيد. ويُعدّ الـــ Lys^{16}-Ser^{17} وLeu^{43}-Ser^{44} مقرات تفاعل هذا التثبيط، أي أنّ كلاً من هذين المقرين يتوضّع في حلقات صغيرة نسبياً، يتكون كل منها من ثمالات تسعة حموض أمينية محمولة في شكل حلقة عبر جسر ثنائي السلفيد. ويُعدّ الثبات الحراري لهذا المثبط كبيراً.



الشكل 26.1: بروتين كروي ميدانين بنيويين بحسب (بحسب *Schulz*، *Schirmer*، 1979).



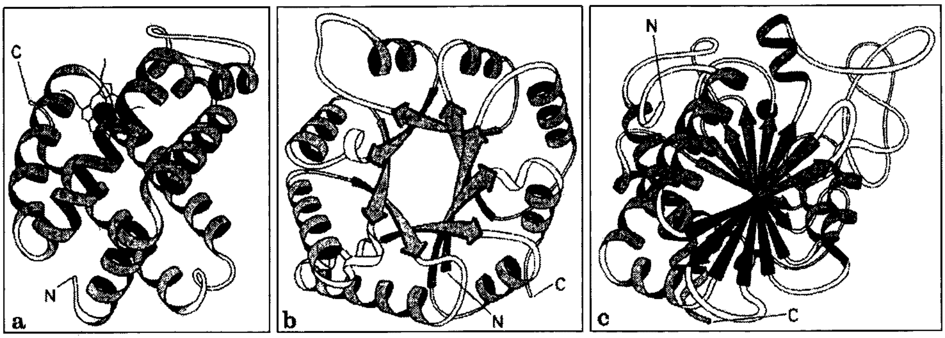
الشكل 27.1: مثبط Bowman – Birk من فول الصويا (بحسب *Ikenaka* وزملاؤه، 1974).

وكأمثلة على طي البروتينات الكروية، يُظهر (الشكل 28.1) ترسيمياً مسار السلاسل الببتيدية في السلسلة البيتا β للهيموغلوبين في مصاوغة فسفات التريوز والكربوكسي ببتيداز. وتشاهد الهيئات البروتينية الأخرى في الأشكال التالية:

- الشكل 7.8 (قارن 4.8.8): الثاوماتين thaumatin والمونيلّين monellin (ثنائية – الأبعاد)
- الشكل 8.8 (قارن 5.8.8): الثاوماتين والمونيلين (ثلاثية – الأبعاد)
- الشكل 3.11 (قارن 4.1.3.2.11): الليزوزيم.

3.3.2.4.1 اعتلال الدماغ الإسفنجي البقري BSE

يُفسَّر منشأ اعتلالات الدماغ الإسفنجية السارية (TESs) عبر التبدّل في هيئة البروتين. (يشير الاسم إلى تشويه اسفنجي يحدث في الدماغ في هذا المرض. فالعيوب الناتجة تعترض نقل الإشارات). أحد الاعتلالات الاسفنجية السارية هو اعتلال الدماغ الاسفنجي البقري (BSE). ووفقاً للفرضية الحالية، تحدث اعتلالات الدماغ السارية TESs عبر بروتينات بريونية prion ممرضة (PrPp)، يمكن أن توجد في وجبة الغذاء المقدم للحيوان. وتتكوّن الـ PrPp من بروتينات بريونية طبيعية (PrPn) موجودة في كل الخلايا الثديية. على كل حال، فإن PrPp تفرض الهيئة الممرضة على PrPn. ويستخدم الثبات تجاه بروتيناز السيرين K من الفطر *Tritirachium album* للتفريق بين الـ PrPp والـ PrPn. لأن بروتيناز السيرين K، الذي يهاجم جانب الكربوكسيل من الحموض الأمينية الكارهة للماء، يُحلمه الـ PrPn على نحو كبير في حين يُطلق ببتيد مُميِّز (وزنه الجزيئي النسبـي 27-30 كيلودالتون) من الـ PrPp. يمكن تحديد هذا الواسم marker باستخدام مقايسة الممتز المناعي المرتبط بالإنزيم sandwich ELISA (قارن 3.6.2).



الشكل 28.1: البنـى الثلاثية (ترسيمياً: الحلزون: الحلزون-α، السهم: الصحيفة المسطحة) للسلسلة البيتا من الهيموغلوبين (a)، والمصاوغة فسفات التريوز (b) والكربوكسي ببتيداز (c). (بحسب *Walton*، 1981)

4.3.2.4.1 البنـى الرباعية Quaternary Structures

إضافةً إلى الطاقة الحرة المكتسبة عبر طي السلسلة الببتيدية المفردة، فإن الترابط مع طيّ أكثر من سلسلة ببتيدية (وُحيدة) تقدِّم اكتساباً أكبر في الطاقة الحرّة. على سبيل المثال، للهيموغلوبين (4 سلاسل ببتيدية مترابطة) $\Delta G^0 = -46$ كيلوجول/مول ولمعقد مثبط التريبسين – تريبسين (ترابط سلسلتـي ببتيد) $\Delta G^0 = -75.2$ كيلوجول/مول. ومن حيث المبدأ، تناسب مثل هذه الترابطات مع طي سلسلة ببتيدية أكبر مع ميادين بنيوية عديدة بدون الارتباط التساهمي للوحيدات. يُبرز (الجدول 26.1) بعض البروتينات التـي تُبدي جزئياً بنـى رباعية.

4.2.4.1 التمسُّخ Denaturation

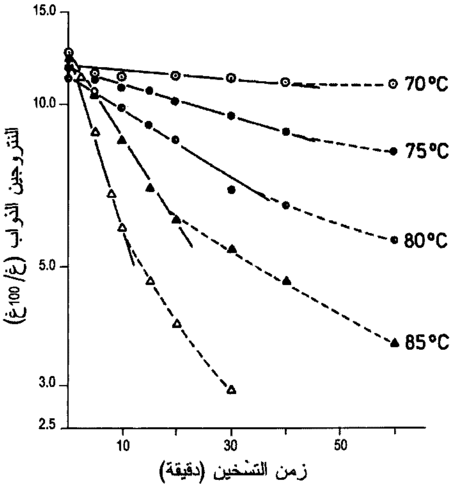
يشير مصطلح التمسُّخ إلى التبدّل العكوس أو غير العكوس للهيئة الفطرية/العفوية (البنية الرباعية) بدون شطر الروابط التساهمية (باستثناء الجسور ثنائية السلفيد). ويُعدّ التمسُّخ ممكناً مع أية معاملة تشطر الجسور/الروابط الهيدروجينية، والأيونية أو

الكارهة للماء. ويمكن إنجاز هذا عبر: تبديل درجة الحرارة، وضبط pH، وزيادة المساحة بين السطوح، وإضافة المذيبات العضوية والأملاح واليوريا وهيدروكلوريد الغوانيدين أو المنظّفات مثل سلفات دوديسيل الصوديوم. يُعدّ التمسيخ عكوساً عموماً عندما تُثبَّت السلسلة الببتيدية في حالتها غير المطويّة بوساطة عامل ماسخ ويمكن تجديد الهيئة العفوية من جديد بعد إزالة هذا العامل. يحدث التمسُّخ غير العكوس عند تثبيت السلسلة الببتيدية غير المطوية عبر التآثر مع السلاسل الأخرى (كما يحدُث مع بروتينات البيض مثلاً أثناء الغلي). فأثناء عدم الطيّ قد تُكشف المجموعات التفاعلية، مثل مجموعات الثيول، التي انطمرت أو حُصرت. وقد تسبب مشاركتها في تكوين الروابط ثنائية السلفيد تمسُّخاً متعذر العكس أيضاً.

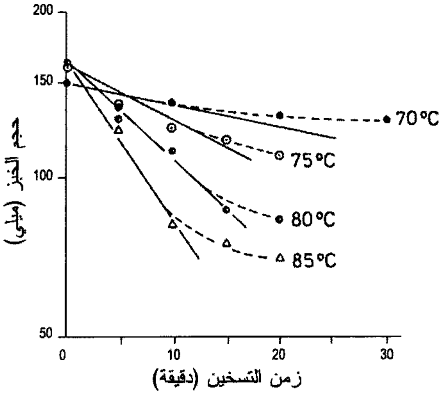
الجدول 26.1: أمثلة عن البروتينات الكروية

الاسم	المنشأ	الوزن الجزيئي كيلودالتون	عدد الوحيدات
الليزوزيم	بيض الدجاج	14.6	1
البابايين	*Papaya latex*	20.7	1
الكيموتريبسين الألفا	البنكرياس (البقر)	23	1
التريبسين	البنكرياس (البقر)	23.8	1
استراز البكتين	البندورة	27.5	
كيموزين	المعدة (العجل)	31	
اللاكتوغلوبين-β	الحليب	35	2
البيسين A	المعدة (الخنـــزير)	35	1
البيروكسيداز	الجرجار/الفجل الحار Horesradish	40	1
الهيموغلوبين	الدم	64.5	4
الأفيدين	بيض الدجاج	68.3	4
نازعة هيدروجين الكحول	الكبد (الحصان)	80	2
	الخميرة	150	4
الهيكسوكيناز	الخميرة	104	2
نازعة هيدروجين اللاكتاز	القلب (الخنـــزير)	135	4
أكسيداز الغلوكوز	المكنسية المعيَّنة *P.notatum*	152	
كيناز البيروفات	الخميرة	161	8
	A.niger	186	
الأميلاز البيتا	البطاطا الحلوة	215	4
الكاتالاز	الكبد (البقر)	232	4
	M.Lysodeikticus	232	
ثلاثي فسفات الأدينوزين	القلب (البقر)	284	6
اليورياز	الفاصوليا المتسلقة Jack beans	483	6
سينسيتاز الغلوتامين	الإشريكية القولونية	592	12
نازعة كربوكسيل الأرجينين	الإشريكية القولونية	820	10

إنّ تكدُّس السلاسل الببتيدية الحادث عبر طيّ البروتينات الكروية مُتّصل بنقصان الذوبان أو قابلية التورم (الانتفاخ) swellability. هكذا، فإنّ الجزء من غلوتين القمح الذواب في حمض الأسيتيك يقلّ مع زيادة شدة الحرارة (الشكل 29.1). وكنتيجة لنقصان سعة ارتفاع الغلوتين الحاصلة بالمعاملة المُسبقة هذه، يكون حجم الخبز المصنوع من الطحين المتجمِّع ثانيةً أصغر (الشكل 30.1). وفي حالة البروتينات الليفية، فإن التمسُّخ عبر تخريب البنية المُرتَّبة جداً، يؤدي إلى زيادة الذوبان أو ارتفاع السعة. أحد الأمثلة هو التحوُّل الحاصل حرارياً للكولاجين إلى جيلاتين، الذي يحدث عند طبخ اللحم (قارن 1.3.2.3.12).

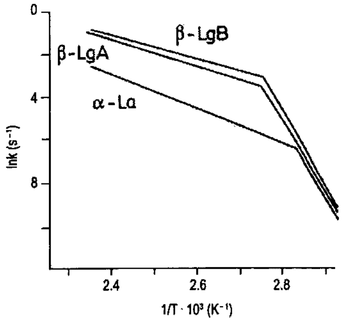


الشكل 29.1: ذوبان الغلوتين الرطب (القمح) في حمض الأسيتيك المخفّف بعد الأشكال المختلفة من الشدة الحرارية (بحسب *Pence* وزملاؤه، 1953)



الشكل 30.1: حجم الخبز الأبيض من طحين مُجمّع باستخدام الغلوتين (القمح) السائل المعامل حرارياً (بحسب *Pence* وزملاؤه، 1953)

لقد دُرِسَ التمسُّخ الحراري لبروتينات مصل الحليب، β-لاكتوغلوبيولين وα-لاكتوالبومين جيداً. وإنّ المعطيات في (الجدول 27.1) المستندة على حرائك التفاعل وعلى مبيان *Arrhenius* (الشكل 31.1) تبين أنّ طاقة التنشيط للتفاعل الإجمالي تتبدَّل في المجال 80-90°م. ويجب أن تعزى القيم الأعلى لطاقة التنشيط E_a في درجات الحرارة الأقلّ إلى الطي، وهو التفاعل الجزئي الذي يحدِّد معدّل التفاعل عند درجات الحرارة <90°م. أما درجات الحرارة الأعلى (>95°م)، فيكون التكدُّس الذي يُناسبه طاقة التنشيط القليلة سائداً.



الشكل 31.1: مبيان *Arrhenius* من أجل تمسيخ بروتينات مصل الحليب. الغلوبولين البيتا A، والغلوبولين البيتا B واللاكتوألبومين ألفا B (بحسب *Kessler*، 1988).

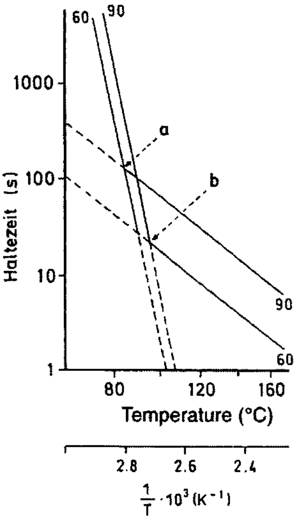
الجدول 27.1: تمسُّخ (غلوبولينات اللبن-β) A وB (β-LG-A، β-LG-B) وألبومين اللبن الألفا (a-LA)

Protein	n	ϑ (°C)	E_a (kJ mol^{-1})	ln(k_o) (s^{-1})	$\Delta S^{\neq}$ (kJ mol^{-1}) K^{-1}
β-LG-A	1.5	70–90	265.21	84.16	0.445
		95–150	54.07	14.41	−0.136
β-LG-B	1.5	70–90	279.96	89.43	0.487
		95–150	47.75	12.66	−0.150
α-LA	1.0	70–80	268.56	84.92	0.452
		85–150	69.01	16.95	−0.115

n: رتبة التفاعل، δ: درجة الحرارة، E_a: طاقة التنشيط، K_o: ثابتة معدل التفاعل، $\Delta S^{\neq}$: اعتلاج/انتروبيا التنشيط.

إنّ القيم في (الجدول 27.1) المحدّدة من أجل اعتلاج/انتروبيا التنشيط تدعم أيضاً وتعزز ما ذُكر سابقاً. ففي مجال درجات الحرارة 70-90°م، تكون $\Delta S^{\#}$ موجبة دوماً، ممّا يشير إلى حالة ذات اضطراب أكثر من ما ينبغي توقعه مع سيطرة تفاعل الطي. من جهة ثانية، توضّح القيم $\Delta S^{\#}$ السلبية عند 95-105°م حالة ذات ترتيب أكثر مما ينبغي توقعه باعتبار أن التكدّس/التجمع يسود في هذا المجال من درجات الحرارة. وتسمح الدراسات المفصلة للنوع الموصوف سابقاً بالتحكّم المثالي للعمليات الحرارية. ففي حالة تصنيع الحليب جعلته ممكناً، على سبيل المثال، لتجنُّب انفصال بروتينات مصل الحليب في معدات التسخين ولتوخي الخواص الأمثل لهلامات اللبن الرائب (قارن 3.3.1.10 و2.1.2.10).

يظهر (الشكل 32.1) تمسُّخ الـ β-LG في مبيان يجمع فترة التسخين مع درجة الحرارة (قارن 3.4.5.2) في شكل خطوط مستقيمة من درجات التمسّخ المتساوية. يسمح لنا هذا بالقراءة المباشرة لتوليفات الزمن/درجة الحرارة المطلوبة لتأثير مرغوب معين. ففي الدرجة 85°م/136ثا على سبيل المثال، يُطوى 60% فقط من الـ β-LG-B، وبالتالي يمكن أن يتكدّس 60% فقط، رغم إمكانية تكدُّس 90%: عند درجة الحرارة هذه فإنّ الطيّ يحدِّد التفاعل الإجمالي، كما هو مبين سابقاً. وعلى العكس، يحتمل طيّ 90% من البروتين عند 95°م/21ثا في حين يتكدَّس 60% فقط. ويُحدِّد التكدّس التفاعل الإجمالي عند درجة الحرارة هذه. يترابط تمسُّخ البروتينات النشطة بيولوجياً مع نقصان النشاط عادةً. وإنّ حقيقة كون البروتينات الممسوخة أسرع هضماً بوساطة الإنزيمات الحالّة للبروتين ذي أهمية.



الشكل 32.1: خطوط درجات التمسخ المتساوية لـ β-لغلوبولين اللبن B. [إن الخطوط الحادّة تناسب الطيّ (60%، 90%)، والخطوط المسطحة تناسب التكدّس/التجمع (60%، 90%)؛ عند النقطة a، يُطوى 60% ويُكدَّس 90%، متناسباً مع التفاعل الإجمالي 60%؛ وعند النقطة b، يُطوى 90% ويمكن أن يتكدس 60%، متناسباً مع تفاعل اجمالي 60%؛ بحسب *Kessler*، 1988]

3.4.1 الخواص الفيزيائية Physical Properties

1.3.4.1 التفكك Dissociation

إنّ البروتينات مذبذبة، مثل الحموض الأمينية. واعتماداً على pH، توجد ككاتيونات عديدة التكافؤ/التساهم polyvalent وأيونات أو كهارل مذبذبة zwitter ions. وتختلف البروتينات في مجموعاتها الكربوكسيل الألفا والأمينية الألفا – وبسبب ارتباط هذه المجموعات معاً عبر الروابط الببتيدية، فإن أخذ البروتينات لها أو إطلاقها يُحدَّد بالمجموعات الانتهائية الحرة. لهذا،

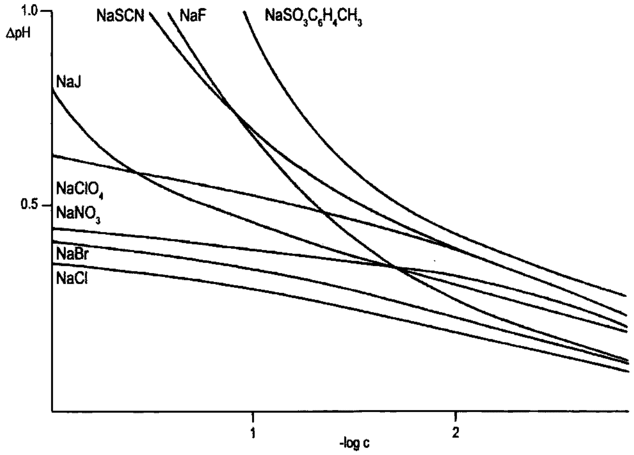
يُشتق معظم المجموعات الوظيفية القابلة للانفكاك، من السلاسل الجانبية. يُبرز (الجدول 28.1) قيم pK لبعض المجموعات البروتينية. وعلى نقيض الحموض الأمينية الحرة، تتموَّج/تتأرجح هذه القيم ـَميراً بالنسبة للبروتينات لأن التفكك يتأثّر بالمجموعات المجاورة في الجزيء الكبروي. على سبيل المثال، يكون لمجموعة الكربوكسيل γ للغلوتامين Glu^{35} في الليزوزيم pK 6.5-6، في حين أن pK لمجموعة الكربوكسيل في الـ Asp^{66} هي 2-1.5، والـ Asp^{52} هي 3-4.6 والـ Asp^{101} 4.7-4.2.

الجدول 28.1: قيم pK للسلاسل الجانبية البروتينية

المجموعة	pK (25°م)	المجموعة	pK (25°م)
الكربوكسيل الألفا	4-3	الإيميدازوليوم	8-4
الكربوكسيل-β,γ	5-3	الهيدروكسي (الأروماتي)	12-9
الأمونيوم-α	8-7	التيول	11-8
الأمونيوم-ε	11-9		
الغوانيدينيوم	13-12		

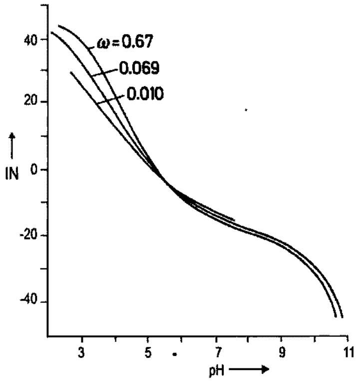
تُفرِّق الشحنة الكليّة للبروتين، وهي المجموع المطلق لكل الشحنات الموجبة والسالبة، عن ما يدعى محصلة الشحنة net charge التـــي قد تكون موجبة، صفر أو سالبة، اعتماداً على pH. وبالتعريف تكون محصلة الشحنة صفراً وأن الشحنة الكلية تكون أعظمية عند نقطة التساوي الكهربـــي isoelectric. فإنّ خفض pH أو ارتفاعها ينـــزع نحو زيادة محصلة الشحنة باتجاه الأعظم في حين تُصبح الشحنة الكلية دائماً أقل من حالتها عند نقطة التساوي الكهربـــي.

وبما أنّ البروتينات لا تتآثر مع البروتونات فقط، بل أيضاً مع الأيونات الأخرى، فثمّة فرق آخر بين نقطة التساوي الأيونـــي isoionic ونقطة التساوي الكهربـــي. وتُعرَّف نقطة التساوي الأيونـــي/الكهرلي على أنها pH المحلول البروتينـــي ذو التخفيف اللانهائي، مع عدم وجود أية أيونات عدا H^+ وOH^-. ويمكن إكتساب مثل هذا المحلول البروتينـــي عبر الديال الشديد (أو، الأفضل، الديال الكهربـــي) تجاه الماء. وتُعدّ نقطة التساوي الأيونـــي ثابتة بالنسبة لمادة ما في حين أن نقطة التساوي الكهربـــي قابلة للتغيّر اعتماداً على الأيونات الموجودة وتراكيزها. ففي وجود الأملاح، أي، عندما يكون ارتباط الأنيونات أقوى من ارتباط الكاتيونات، تكون نقطة التساوي الكهربـــي أقل من نقطة التساوي الأيونـــي. والعكس صحيح عندما يسود الارتباط الكاتيونـــي. يُظهر (الشكل 33.1) الانزياح في pH لمحلول ألبومين المصل المتساوي أيونياً بعد إضافة الأملاح المتنوعة. ويكون الانزياح في الباهاء موجباً على نحو متَّسق، أي، يربط البروتين الأنيونات أكثر من الكاتيونات.



الشكل 33.1: انزياح pH لمحاليل ألبومين المصل المتساوية أيونياً، بإضافة الأملاح (بحسب *Edsall*، *Wyman*، 1958).

يُظهر منحنـــى معايرة β-لاكتوغلوبين الحليب عند قوى أيونية مختلفة ويبين (الشكل 34.1) أنّ نقطة التساوي الكهربـــي لهذا البروتين، في pH 5.18، مستقلة عن وجود الأملاح. ولكن منحنيات المعايرة تكون حادّة مع زيادة القوى الأيونية، ويشير هذا إلى الهمود الأكثر في التآثر الكهربـــي الراكد/الساكن بين جزيئات البروتين.



الشكل 34.1: منحنيات معايرة β-لاكتوغلوبولين الحليب عند القوى الأيونية المختلفة ω (بحسب *Edsall* و*Wyman*، 1958)

يكون البروتين في أقلّ ذوبانه عند نقطة التساوي الكهربـــي الخاصة به وأكثر نزوعاً نحو الترسُّب ("ترسيب التساوي الكهربـــي") وسعة تبلوره أعظمية. أمّا لزوجة البروتينات الذوابة وقدرة تورّم swelling البروتينات غير الذوابة فتكون عند حدّها الأصغري في نقطة التساوي الكهربـــي.

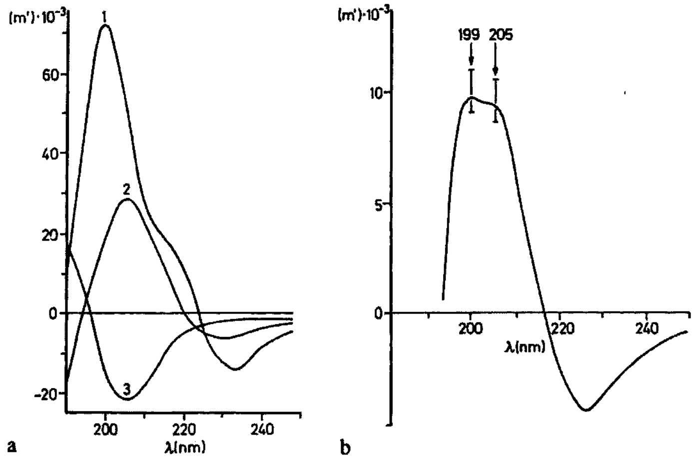
عند معرفة تركيب الحمض الأمينـــي لبروتين ما، يمكن تقويم نقطة التساوي الكهربـــي وفقاً للصيغة التالية:

$$pI = -10 \log Q_{pI} + 7.0 \qquad (93.1)$$

حيث Q_{pI} مجموع انحرافات نقاط التساوي الكهربـــي لكل الحموض الأمينية المشاركة، عن نقطة التعادل:

$$Q_{pI} = \frac{4.2 \cdot n\,Asp + 3.8m\,Glu}{3.8q\,Arg + 2.6r\,Lys + 0.5s\,His} \qquad (94.1)$$

تفشل هذه المعادلة عند وجود مجموعات الحمض أو القلوي بشكل مقنَّع/ملجوم.



الشكل 35.1: تأثير *Cotton*. a الحلزون الألفا لعديد الليزين (1، pH 11.5-11) بنية الصحيفة البيتا (2، pH 11.3-11 وتسخين أعلى من 50°م) والالتفاف العشوائي (3، pH 7-5). b ريبونوكلياز مع 20% حلزون ألفا، 40% بنية صحيفية بيتا و40% ناحية ملتفة عشوائياً. (بحسب *Luebke* و*Schroeder*، و*Kloss*؛ 1975)

2.3.4.1 النشاط الضوئي Optical Activity

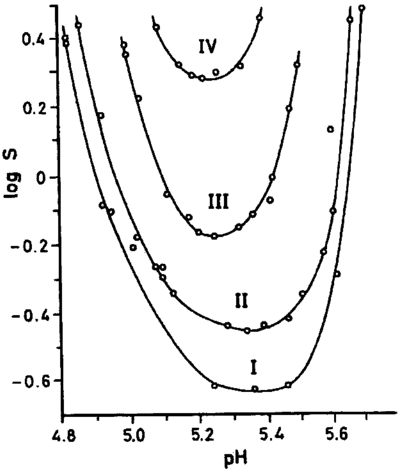
لا يعود النشاط الضوئي للبروتينات إلى عدم تناظر الحموض الأمينية فحسب، بل أيضاً إلى عدم التناظر المرآتـــي الناتج عن ترتيب السلسلة الببتيدية. ويمكن الحصول على المعلومات حول هيئة البروتينات من تسجيل البعثرة التدويرية الضوئية/البصرية optical rotatory dispersion (ORD) أو من ازدواج اللون التدويري Circular dichroism (CD)، خصوصاً في مجال أطوال موجات امتصاص الرابطة الببتيدية (190-200 نانومتر). يحدُث تأثير *Cotton* في هذا المجال ويوضِّح المعلومات الكميّة عن البنية الثانوية. فالحلزون الألفا أو البنية البيتا تعطي تأثير كوتون سالب، مع امتصاص أعظمي عند 199 و205 نانومتر على التوالي، في حين أنّ الهيئة الملتفة عشوائياً تزيح الامتصاص الأعظم نحو أطوال الموجات الأقصر، أي, تُعطي تأثير كوتون موجب (الشكل 35.1).

3.3.4.1 الذوبان والتميّه وقدرة التورّم (الانتفاخ) Solubility, Hydration and Swelling Power

يتباين ذوبان البروتين ويتأثّر بعدد المجموعات القطبية وغير القطبية وترتيبها على طول الجزيء. إن البروتينات عموماً ذوابة فقط في المذيبات القطبية جداً مثل الماء والغليسيرول والفورمالدهيد وثنائي ميثيل الفورماليد أو حمض الفورميك. أمّا في المذيب الأقل قطبية مثل الإيثانول، فنادراً ما تذوب البروتينات على نحو ملحوظ (مثال، البرولامينات). إن ذوبان البروتينات في الماء معتمد على الباهاء وعلى تركيز الملح. ويُظهر (الشكل 36.1) أشكال العلاقة هذه β-لاكتوغلوبولين (β-lactoglobulin). يزداد الذوبان، عند القوى الأيونية القليلة، مع زيادة القوة الأيونية ويُزاح الحد الأدنـــى للذوبان (نقطة التساوي الكهربـــي من pH 5.4 إلى pH 5.2. وسبب ذلك الإنزياح هو الارتباط التفصيلي للأنيونات مع البروتين.

وإذا تعرّض البروتين على نحو كاف لمجموعات كارهة للماء عند نقطة التساوي الكهربـــي، يتكدّس بسبب نقصان التدافع الكهربـــي الراكد عبر الروابط الكارهة للماء بين الجزيئات، ويحدُث ترسيب (متساوي الكهربية). ومن جهة ثانية، إذا تطوّرت التآثرات الكارهة للماء بين الجزيئات على نحو ضعيف فقط، يبقى البروتين في المحلول حتـــى عند نقطة تساوي التكهرب، بسبب التميّه والتدافع التجسيمي.

وكمبدأ، للأملاح المعتدلة تأثير مضاعف على الذوبان. وفي تراكيزها القليلة تزيد الذوبان (تأثير "التذويب بالملح salting in") عبر تثبيط التآثر البروتينـــي – البروتينـــي الكهربـــي الراكد (قوى الارتباط).



الشكل 36.1: ذوبان β-لاكتوغلوبين بتأثير pH والقوة الأيونية I. 0.001، II. 0.005، III. 0.01، IV. 0.02.

يتناسب لوغاريتم الذوبان (S) طرداً مع القوة الأيونية (μ) عند التراكيز المنخفضة (قارن الشكل 36.1):

$$\log S = k \cdot \mu \qquad (95.1)$$

ينقص ذوبان البروتين (تأثير "الترسيب بالملح salting out") عند التراكيز الملحية الكبيرة بسبب نزعة تميّه الأيون في الأملاح. وتُطبَّق العلاقة التالية (S_0: الذوبان عندما $\mu = 0$؛ K: ثابتة الترسيب بالملح):

$$\log S = \log S_0 - k \cdot \mu \qquad (96.1)$$

يمكن ترتيب الكاتيونات والأنيونات في وجود نفس الأيون المعاكس في الترتيبين التاليين (سلسلتي *Hofmeister*) استناداً على تأثيرات الترسيب بالملح:

$$K^+ > Rb^+ > Na^+ > Cs^+ > Li^+ > NH_4^+; \quad SO_4^{2-} > citrate^{2-} > tratrate^{2-} > acetate^- > Cl^- > NO_3^- > Br^- > J^- > CNS^- \qquad (97.1)$$

تُعدّ الأنيونات المتعددة التكافؤ أكثر فعاليةً من الأنيونات أحادية التكافؤ، في حين أنّ الكاتيونات الثنائية التكافؤ أقل فعاليةً من الكاتيونات أحادية التكافؤ.

بما أنّ البروتينات مواد قطبية، فإنها تُهدرت/تُماه في الماء. وإنّ درجة التميُّه (غرام من ماء التميّه/غرام بروتين) قابلة للتغيُّر. إنها 0.22 لألبومين البيض (في سلفات الأمونيوم)، 0.06 للأديستين edestin (في سلفات الأمونيوم)، 0.8 β-لاكتوغلوبين و0.3 للهيموغلوبين. ويُعدّ 300 جزيء ماء تقريباً كافياً لتغطية سطح الليزوزيم (حوالي 6000 $Å^2$)، أي جزيء ماء واحد لكل $Å^2$ 20.

يتناسب تورّم البروتينات غير الذوابة مع تميّه البروتينات الذوابة بحيث أن غرز الماء بين السلاسل الببتيدية يؤدي إلى زيادة الحجم وتبدلات أخرى في الخواص الفيزيائية للبروتين. على سبيل المثال، يزداد قطر الليفات العضلية myofibrils (قارن 1.2.12) إلى 2.5 ضعف القيمة الأصلية أثناء الشطف بـــ 1.0مول/ل من NaCl، وهذا يناسب زيادة الحجم ست مرات (قارن 5.12). ويمكن تقدير مقدار الماء المأخوذ خلال التورّم/الانتفاخ بمقدار تضاعف وزن البروتين الجاف. على سبيل المثال، يحتوي النسيج العضلي 3.5-3.6 غرام ماء لكل غرام من المادة الجافة للبروتين.

يمكن تقويم سعة احتباس الماء في البروتين بالمعادلة التالية:

$$a = f_c + 0.4f_p + 0.2f_n \qquad (98.1)$$

(a: غ ماء/غ بروتين؛ f_c، f_p، f_n: نسبة أو كسر ثمالات الحموض الأمينية المشحونة والقطبية والمعتدلة).

4.3.4.1 تكوين الرغوة وتثبيتها Foam Formation and Foam Stabilization

تعمل البروتينات في عدد من الأغذية كمكوِّنات للرغوة وكمكونات مثبتة لها، على سبيل المثال، في السلع المخبوزة والحلويات والحلوى التـــي تقدم بآخر الوجبة والبيرة. ويتغاير هذا من بروتين لآخر. فألبومين المصل يرغو جيداً، أمّا ألبومين البيض فلا. ويُمكن لخلائط البروتين مثل بياض البيض أن تكون مناسبة جداً على نحو خاص (قارن 2.2.4.11). ففي تلك الحالة، تُسهِّل الغلوبولينات تكوين الرغوة. إنّ الأفوموسين ovomocin يثبِّت الرغوة، أمّا ألبومين البيض والكونالبومين (الجزء اللامتبلور من آح البيض) فتسمح بتثبيتها عبر التخثُّر الحراري.

إنّ الرغوات مبعثرات للغازات في السوائل. وتقوم البروتينات بالتثبيت عبر تكوين أفلام مرنة ومتماسكة حول فقاعات الغاز. ويُمتزّ البروتين، أثناء حشره، بين السطوح خلال المساحات الكارهة للماء؛ ويُتبع هذا بعدم الطيّ جزئياً (تمسُّخ السطح). وإنّ نقصان التوتّر السطحي الحاصل عبر امتزاز البروتين يسهِّل تكوين سطوح بينية جديدة وفقاعات غاز إضافية.

وترابط البروتينات، غير المطوية جزئياً، أثناء تكوين أفلام الثبات.

بمقدار ما يكون إنتشار جزيء البروتين بين السطوح سريعاً وسهولة تمسّخه أكثر، تكون قدرته على تكوين الرغوة foam أكثر. وتعتمد هذه القيم بدورها على الكتلة الجزيئية وكره الماء عند السطح وعلى ثبات الهيئة.

تنخمص الرغوات بسبب نمو فقاعات الغاز الضخمة على حساب الفقاعات الأصغر (عدم تجانس). تُعاكس الأفلام البروتينية عدم التجانس هذا. وهذا يوضّح اعتماد ثبات الرغوة على قوة الفلم البروتيني ونفاذيته للغازات. وتعتمد قوة الفلم على مقدار البروتين المُمتزّ وقدرة الجزيئات المُمتزّة على الترابط. إنّ تمسّخ السطح يطلق عموماً سلاسل جانبية للحمض الأميني إضافية يمكنها أن تدخل في التآثرات بين الجزيئات. وكلما كان الارتباط المتصالب أقوى كان الفلم أكثر ثباتاً. وينبغي أن تكون pH الجملة في مجال نقاط تساوي التكهرب للبروتينات المشاركة في تكوين الفلم لأن أصغر محصلة ممكنة للشحنة تعزّز الترابط.

والخلاصة هي أنّ البروتين المثالي لتكوين الرغوة وتثبيتها يتميَّز بانخفاض الوزن الجزيئي وكراهيّة الماء الكبيرة عند السطح، والذوبان الجيد وصغر محصلة الشحنة بمصطلحات pH الغذاء وسهولة قابلية المسْخ.

تتخرّب الرغوات بالشحوم والمذيبات العضوية مثل الكحولات الكبيرة، التي تزيح البروتينات من سطح الفقاعات الغازيّة، بسبب كراهيتها للماء، بدون أن تكون قادرة على تكوين أفلام ثابتة بحدّ ذاتها. على سبيل المثال، يمنع مُح البيض اندفاع (تفجر) بياض البيض، حتى بالتراكيز القليل منه. ويُعزى هذا إلى اختلال ترابط البروتين عبر الليثيتينات.

يمكن تحسين خصائص البروتينات المكوّنة للرغوة والمُثبِّتة لها عبر التحوير الكيميائي والفيزيائي. هكذا، تؤدي الحلمهة الإنزيمية الجزيئية إلى جزيئات أصغر وأسرع انتشاراً وأفضل ذوباناً، وإطلاق المجموعات الكارهة للماء. أمّا المساوئ فهي عموماً الثبات الأقل للفلْم ونقصان قابلية التخثّر الحراري. ويمكن تحسين الخصائص أيضاً عبر إدخال مجموعات مشحونة أو معتدلة (قارن 2.6.4.1) وعبر المسخ الحراري الجزئي (مثال، لبروتينات مصل الحليب). ويُختبر الآن إضافة البروتينات القلوية القوية (مثال، الكلوبينات clupeines)، التي تزيد ترابط البروتين في الأفلام على ما يبدو وتسمح بإرغاء الجمل/المجموعات الدهنية.

5.3.4.1 تكوين الهلامة Gel Formation

تُعدّ الهلامات جُملاً مبعثرة لمكوِّنين على الأقل، يكون فيه الطور المبعثر في الأشكال الشفافة شبكةً متماسكة. وتتميَّز الهلامات بنقصان السيولة وقابلية التشوّه المرن. توضع الهلامات بين المحاليل، التي تسود فيها قوى التدافع بين الجزيئات وطور التبعثر، وتترسّب، حيث تسود التآثرات القوية بين الجزيئات. ونُفرِّق بين نمطين من الهلامات، الشبكات البلمرية *polymeric network* والمبعثرات المتكدسة *aggregated dispersions*، على الرغم من وجود الأشكال الوسط بينهما.

الأمثلة على الشبكات البلمرية هي الهلامات المكوَّنة عبر الهلام gelatin (راجع 1.3.2.3.12) وعديدات السكاريد مثل الأغاروز (راجع 2.1.4.4.4) والكاراجينان (2.3.4.4.4). يحصل تكوين شبكة ثلاثية الأبعاد عبر تكدُّس الجزيئات الليفية غير المُرتَّبة خلال البنى المرتّبة جزئياً، مثال، أثناء تكوين الحلزونات المضاعفة/المزدوجة (قارن 2.3.4.4.4 والشكل 14.4 والشكل 21.12). أمّا مُميِّزات الهلامات من هذا النمط فهي التركيز البلمري المنخفض (~1%) والشفافيّة والملمس الناعم. يُحدث تكوين الهلامة عبر إرساء باهاء محدّدة، وبإضافة أيونات معيَّنة، أو عبر التسخين/التبريد. ولمّا كان التكدُّس يحدث غالباً عبر الروابط الهيدروجينية بين الجزيئات التي تنكسر بسهولة عند تسخينها، فإن الشبكات البلمرية عكوسة حرارياً، أي، تتكون الهلامات عندما يبرُد المحلول وتنصهر ثانيةً عند تسخينه.

تُعدّ الهلامات المتكونة من البروتينات الكروية بعد التسخين والتمسُّخ أمثلة عن المبعثرات المتكدّسة. يؤدي عدم الطيّ

الحراري للبروتين إلى إطلاق السلاسل الجانبية للحمض الأميني التي قد تدخل في التآثرات بين الجزيئات. فيحدُث الترابط التالي أثناء تكون الكُداسات الكروية الصغيرة التي تتولَّف في طيقان خطيّة يؤدي تآثرها إلى تكوين الشبكة الهلامية. ويلزم تركيز بروتيني كبير نسبياً (5-10%) قبل تكوُّن الهلامة في نمط التكدُّس غير المُرتَّب. وينبغي أيضاً أن تكون سرعة التكدُّس أبطأ من سرعة عدم الطيّ unfolding، وإلا تكوّنت هلامات خشنة أو غير بنيوية، مثل ما يحدث في باحة نقطة التساوي التكهرب. ويبدو أن درجة التمسُّخ الضرورية لبدء التكدّس تعتمد على البروتين. وتسود الروابط الكارهة للماء بين الجزيئات لأن التمسُّخ الجزئي يُطلق مجموعات كارهة للماء على نحو أوّلي، ويؤدي هذا إلى مظهر لدين حرارياً (غير عكوس حرارياً) لهذا النمط من الهلامة، على نقيض نمط الهلامة العكوس حرارياً الثابت عبر روابط الهيدروجين. لاتتميَّع الهلامات اللدينة حراريا thermoplastic عند تسخينها، ولكن يمكن أن تلين أو تنكمش. إضافةً للروابط الكارهة للماء، فإنّ الروابط ثنائية السلفيد المتكوّنة من إطلاق مجموعات الثيول تساهم في الارتباط المتصالب، مثل ما تفعله الروابط الأيونية بين الجزيئات، البروتينية مختلفة نقاط تساوي التكهرب في الجُمل المتغايرة (مثال، بياض البيض).

يمكن تحسين تكوين الهلامة بإضافة الملح. وإن الزيادة المتوسطة في القوة الأيونية تزيد التآثر بين الجزيئات الكبروية المشحونة أو كُداسات الجزيئات خلال درع مشحونة دون حدوث الترسُّب. مثال ذلك هو التخثّر الحراري لروْب فول الصويا (التوفو، قارن 3.2.1.3.16) الذي يُعزَّز بأيونات الكالسيوم.

6.3.4.1 التأثير الاستحلابي Emulsifying Effect

المستحلبات هي جُمل مبعثرة من سائل قابل للاستحلاب أو أكثر. يمكن تثبيتها بالمركبات المستحلبة التي تكوِّن أفلاماً بين السطوح فتمنع الأطوار المبعثرة من أن تطفو معاً (15.8). تستطيع البروتينات تثبيت المستحلبات زيت/ماء مثل الحليب (قارن 3.2.1.10) بسبب طبيعتها متقابلة الزُمر. فهذه الخاصّة جعلت لها استخداماً واسع النطاق في إنتاج المستحضرات الغذائية.

يُعدّ امتزاز البروتين لقطرة الزيت بين السطوح مُحبّذاً من ناحية الديناميكا الحرارية لأن ثمالات الحمض الأميني الكارهة للماء تستطيع الافلات من شبكة جسور/روابط الهيدروجين لجزيئات الماء المحيطة. إضافةً أنّ تماس البروتين مع قطرة الزيت يؤدي إلى إزاحة جزيئات الماء من النواحي الكارهة للماء للطبقة الحدودية بين الزيت والماء. لهذا، تعتمد ملاءمة البروتين كمستحلب على سرعة انتشاره بين السطوح وعلى قابلية تشويه هيئته بتأثير التوتر بين السطوح (التمسّخ السطحي). وتعتمد سرعة الانتشار على درجة الحرارة والوزن الجزيئي، والذي يتأثّر هذا بدوره pH والقوة الأيونية. تعتمد الامتزازية على تعرض المجموعات المسترطبة hydrophilic والكارهة للماء وبالتالي على شاكلة الحمض الأميني، وعلى pH وقوة الأيون ودرجة الحرارة. أمّا ثبات الهيئة، فيعتمد على تركيب الحمض الأميني والوزن الجزيئي والروابط ثنائية السلفيد داخل الجزيء. لهذا، فالبروتين ذو الجودة المثالية كمُستحلب لمستحلب الزيت في الماء يُحبَّذ أن يمتلك وزناً جزيئياً منخفضاً نسبياً وتركيباً متوازناً للحمض الأميني بالنسبة للثمالات المشحونة، القطبية وغير القطبية، وأن يكون ذوبانه في الماء جيداً، وأن تكون كراهيته للماء عند السطح متطورة جيداً وله هيئة ثابتة نسبياً. إنّ جزيء الكازيئين البيتا يلبي هذه المتطلبات بسبب قلّة البنى الثانوية الراسخة وعدم وجود الارتباطات المتصالبة، لإفتقاد المجموعات SH (قارن 1.1.2.1.10). ويُمتزّ "الذيل" اللاقطبي لهذا الجزيء المرن عبر طور الزيت للطبقة الحدودية/الفاصلة و"الرأس" القطبي، الذي يبرُز في الوسط المائي، ويمنع الالتحام.

يُمكن تحسين السعة الذوبانية والاستحلابية لبعض البروتينات عبر الحلمهة الإنزيمية المحدودة.

4.4.1 التفاعلات الكيميائية Chemical Reactions

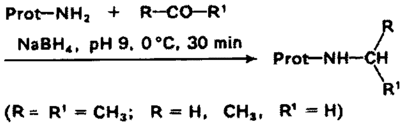
يُعدّ التحوير الكيميائي للبروتين ذا أهمية لعدد من الأسباب. إنه يوفّر مشتقات مناسبة للتحليل تتابع الأحماض، ويستعرف المجموعات التفاعلية في المقرات النشطة التحفيزية لإنزيم ما، ويُمكّن من ارتباط البروتين بحامل (تثبيت البروتين) ما ويُقدِّم تبدلات في خواص البروتين، تُعدّ هامة في تصنيع الأغذية وعلى النقيض من الحموض الأمينية وباستثناء عدد قليل نسبياً من المجموعات الوظيفية على الحموض الأمينية المطرافية، تتوافر المجموعات الوظيفية على السلاسل الجانبية للبروتين فقط، للتفاعلات الكيميائية.

1.4.4.1 ثمالة الليزين Lysine Residue

يمكن تقسيم التفاعلات التـــي تكتنف ثمالة الليزين إلى عدة مجموعات، (a) التفاعلات المؤدية إلى مشتقات مشحونة إيجاباً، (b) التفاعلات المُزيلة للشحنة الموجبة، (c) الاشتقاقات التـــي تُدخل شحنة سالبة، و(d) التفاعلات العكوسة. وتُعدّ الأخيرة ذات أهمية خاصة.

1.1.4.4.1 التفاعلات التـــي تستبقي الشحنة الموجبة Reactions Which Retain the Positive Charge

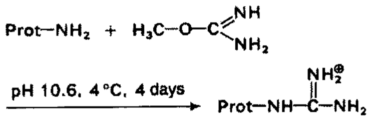
يمكن ألكلة المجموعات الأمينية الحرة لليزين بالألدهيدات والكيتونات، مع خطوة اختزال متوافقة:



(99.1)

يمكن الحصول على مشتق ثنائي الميثيل $[Port-N(CH_3)_2]$ بوساطة الفورمالدهيد $(R = R_1 = H)$ (قارن 2.2.4.2.1).

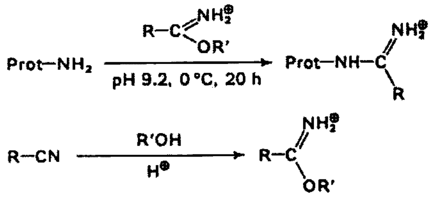
يمكن إضافة الغوانيدين باستعمال أورثو ميثيل إيزو يوريا (O-methylisourea) كمتفاعل. وتتفاعل مجموعات الأمينو الألفا بسرعة أقل بكثير من مجموعات الأمينو-ε:



(100.1)

يستخدم هذا التفاعل تحليلياً لمقايسة مقدار مجموعات الأمينو-ε المتوافرة بيولوجياً ولقياس قابلية هضم البروتين.

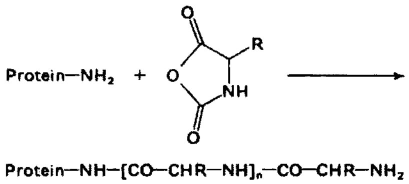
يمكن الاشتقاق أيضاً بوساطة استرات الإيميدو imido esters. يُتاح هذا المتفاعل سريعاً من النتريلات المناسبة:



(101.1)

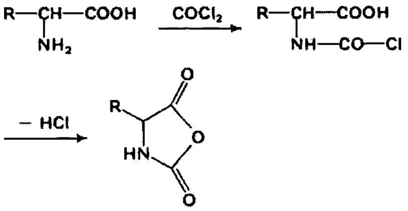
يمكن ربط البروتينات تصالبياً باستخدام إستر إيميدو ثنائي الوظيفة (قارن 10.4.4.1).

إنّ معاملة ثمالة الحمض الأميني بالكربوكسي أنهيدريد يعطي ناتج تفاعل متعدِّد التكثّف:



(102.1)

تعتمد القيمة n على شروط التفاعل. ويُتاح الكربوكسي أنهيدريد سريعاً خلال تأثر الحمض الأميني مع الفوسجين:



(103.1)

2.1.4.4.1 التفاعلات التي تؤدي إلى فقدان الشحنة الموجبة Reactions Resulting in a Loss of Positive Charge

يتفاعل أنهيدريد الأسيتيك مع ثمالات الليزين والسيستئين والهيستيدين والثريونين والتيروزين. وإن المعاملة اللاحقة للبروتين بالهيدروكسيلامين (1 مولار، 2 ساعة، pH 9، 0°م) يترك مجموعات الأمينو المؤستلة سليمة، فقط:

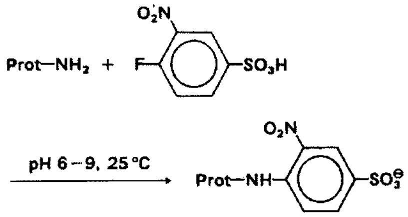
$$\text{Prot—NH}_2 \xrightarrow[\text{pH 7–9.5, 0 °C}]{(CH_3CO)_2O} \text{Prot—NH—CO—CH}_3 \qquad (104.1)$$

إنّ إضافة الكرباموويل carbamoylation بوساطة السيانات تهاجم مجموعات الأمينو الألفا والأمينو-ε وثمالات السيستئين والتيروزين. لكن مشتقاتها عكوسة ضمن الشروط القلوية:

$$\text{Prot—NH}_2 \xrightarrow[\text{pH 8, 37 °C, 12–24 h}]{KOCN} \text{Prot—NH—C(=O)—NH}_2 \qquad (105.1)$$

اتضحت الأريلة arylation بوساطة 1-فلورو-4،2-ثنائي نتروبنزين (كاشف سانغر؛ FDNB) وثلاثي نتروبنزين حمض السلفونيك في المقطع 2.2.4.2.1. ويتفاعل FDNB أيضاً مع السيستئين والهيستيدين والتيروزين.

ويُعدّ 4-فلورو-3-نتروبنزين حمض السلفونيك، المتفاعل ذو الذوبان الجيد في الماء، هاماً أيضاً لاشتقاق البروتينات:



(106.1)

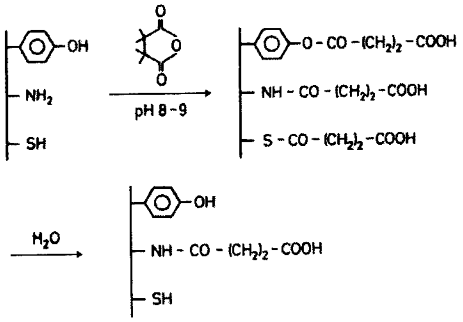
يمكن إنجاز نزع الأمين بحمض النيتروز:

$$\text{Prot—NH}_2 \xrightarrow[\text{pH 4.35, 0 °C}]{HNO_2} \text{Prot—OH} + N_2 \qquad (107.1)$$

يكتنف هذا التفاعل المجموعات الأمينية الألفا وε وثمالات التريبتوفان والتيروزين والسيستئين والميثيونين.

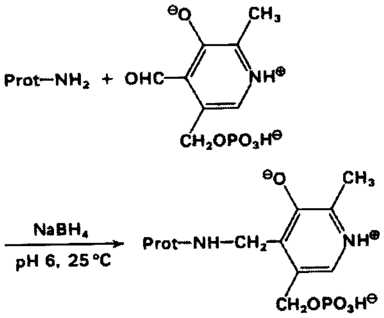
3.1.4.4.1 التفاعلات المؤدية إلى الشحنة السالبة Reactions Resultung in a Negative Charge

إنّ الأسيلة acylation بوساطة أنهيدريدات الحمض ثنائي الكربوكسيل، مثل أنهيدريد حمض السكسينيك، يُدخل مجموعة كربوكسيل في البروتين:



(108.1)

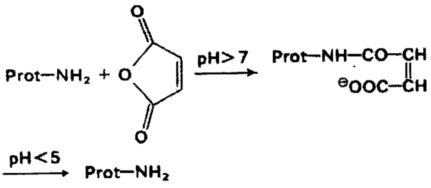
ويمكن إدخال مجموعة حمضية متألّقة عبر تآثر البروتين مع فسفات البيريدوكسال متبوعةً باختزال قاعدة *Shiff* الوسطى:



(109.1)

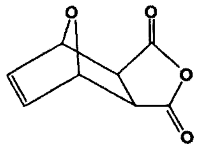
4.1.4.4.1 التفاعلات العكوسة Reversible Reactions

يُحصل على المشتقات الـ N-ماليل للبروتينات في pH قلوية عبر التفاعل مع أنهيدريد حمض الماليك. ويُشطر الناتج المؤسيل عند pH <5، مُجدِّداً البروتين:



(110.1)

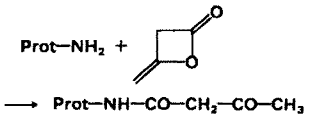
إنّ عمر النصف (τ لـ ε-N-ماليل الليزين هو 11 ساعة عند pH 3.5 ودرجة الحرارة 37°م. ويلاحظ التشطُّر الأسرع كثيراً مع المشتق 2-ميثيل – ماليل (τ > 3 دقائق عند pH 3.5 و20°م) والمشتق 2,2,3,3-رباعي فلورو–سكسينيل (τ قليل جداً عند pH 9.5 والحرارة 0°م). يرتبط السيستئين مع أنهيدريد الماليك عبر تفاعل إضافة. ويُعدّ المشتق S-سكسينيل ثابتاً تماماً. ويمكن تجنُّب هذا التفاعل الجانبـــي عند إجراء اشتقاق البروتين بأنهيدريد الحمض المقرون ظاهرياً -exo-cis-3,6-end-oxo-1,2,3,6 :tetrahydrophthalic acid anhydride



(111.1)

وبالنسبة لـ ε-N-الليزين المؤستل، يكون τ = 4-5 ساعات عند pH 3 والحرارة 25°م.

يُحصل على مشتقات الأسيتو أسيتيل بوساطة ثنائي الكيتون:

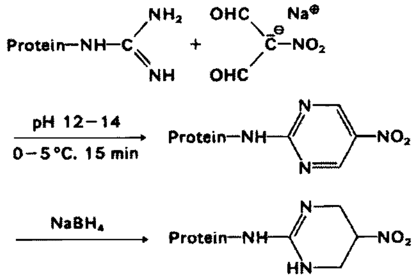


(112.1)

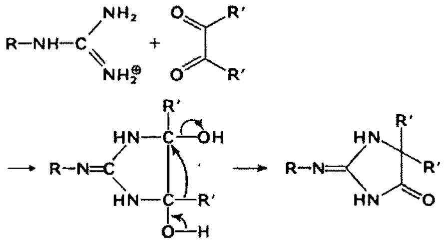
يحدث هذا النمط من التفاعل أيضاً مع ثمالات السيستئين والتيروزين. وتُشطر مجموعة الأسيل من التيروزين سريعاً عند pH 9.5. ومن الممكن الإطلاق الكامل للبروتين من شكله المُشتقّ بالمعاملة مع الفينيل هيدرازين أو الهيدروكسيلامين عند pH 7.

2.4.4.1 ثمالة الأرجينين Arginine Residue

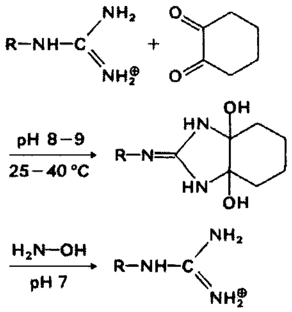
تتفاعل ثمالة الأرجينين في البروتينات مع المركبات ثنائية الكربونيل الألفا أو البيتا لتكوِّن مشتقات حلقية:



(113.1)



(114.1)



(115.1)

يمتصّ مشتق النتروبيريميدين عند الموجة 335 نانومتر. ولا تُشطر رابطة الأرجينيل لهذا المشتقّ بالتريبسين ولكنها تُشطر في

شكلها رباعي الهيدرو tetrahydro، الحاصل من الاختزال بوساطة $NaBH_4$ (قارن الصيغة 113.1). ويُحصل على مشتق إيمينوإيميدازوليدون من التفاعل مع البنـــزيل بعد إعادة ترتيب حمض البنـــزيليك (قارن الصيغة 114.1).

يُعدّ تفاعل ثمالة الأرجينين مع 2,1-سيكلوهكزان ديون انتقائياً جداً ويجري ضمن شروط خفيفة. ويمكن تجديد ثمالة الأرجينين ثانيةً بوساطة الهيدروكسيلامين (قارن الصيغة 115.1).

3.4.4.1 ثمالات حمض الغلوتاميك وحمض الأسبارتيك Glutamic and Aspartic Acid Residues

تؤستر ثمالات هذين الحمضين الأمينيين عادةً بهيدروكلوريد الميثانوليك methanolic HCL. وقد يكون ثمّة تفاعلات جانبية، مثل الانحلال الميثانولي لمشتقات الأميد أو هجرة لـــ O,N-أسيل في ثمالات السيرين أو التريونين:

$$\text{Protein—COOH} \xrightarrow[0\,°C]{CH_3OH/HCl} \text{Protein—COOCH}_3 \quad (116.1)$$

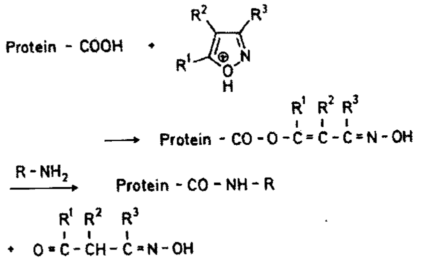
يتفاعل الديازو أسيتاميد مع مجموعة كربوكسيل ومع ثمالة السيستئين أيضاً:

$$\text{Protein} - COOH + N_2CH - CONH_2 \rightarrow R - COOCH_2CONH_2 \quad (117.1)$$

ويمكن لاسترات الحمض الأمينـــي أو المركبات المشابهة أليفة النوى nucleophilic أن ترتبط بمجموعة كربوكسيل من البروتين بمساعدة ثنائي أيميد الكربون carbodiimide:

$$\text{Protein—COOH} + H_2N—CH_2—COOCH_3 \xrightarrow{R—N=C=N—R} \text{Protein—CO—NH—CH}_2\text{—COOCH}_3 \quad (118.1)$$

يمكن أيضاً إضافة الأميد عبر تنشيط مجموعة الكربوكسيل بوساطة ملح إيزوأوكسازوليوم (كاشف *Wood-ward*) إلى إسترالإينول وتحويله بالأمين:



(119.1)

4.4.4.1 ثمالة السيستين (راجع أيضاً المقطع 5.3.4.2.1) Cystine Residue (cf. also Section 1.2.4.3.5)

يمكن شطر السيستين عبر الهجوم الأليف للنواة:

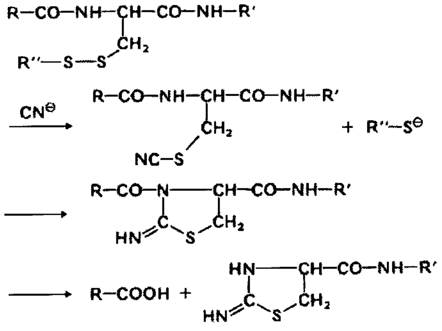
$$\text{Protein—S—S—Protein} + Y^{\ominus} \longrightarrow \text{Protein—S—Y} + \text{Protein—S}^{\ominus} \quad (120.1)$$

تتناقص التفاعلية الأليفة للنواة للكواشف بحسب السلسلة: الهيدريد > الأرسينات والفسفيت > الألكانثيول > أمينو الكانثيول > الثيوفينول والسيانيد > السلفيت > OH^- > بارانتروفينول > ثيوسلفات > ثيوسيانات. وقد جرى تغطية الشطْر بوساطة بوروهيدريد الصوديوم وبوساطة الثيولات في المقطع 5.3.4.2.1. إنّ إكمال التشطُّر بوساطة السلفيت يتطلّب وجود العوامل المؤكسدة (مثال، Cu^{2+}) وأن تكون pH أكبر من 7:

$$RSSR + SO_3^{2\ominus} \longrightarrow RSSO_3^{\ominus} + RS^{\ominus}$$
$$2\,RS^{\ominus} \xrightarrow{Cu^{2\oplus}} RSSR \qquad (121.1)$$

يُعدّ المشتق S-سلفو الناتج ثابت تماماً في الأوساط المعتدلة والحمضية وذواب في الماء إلى حد ما. ويمكن إزالة المجموعة S-سلفو بزيادة كاشف الثيول.

ويُعدّ شطر ثمالات السيستين بالسيانيدات (النتريلات) ذا أهمية لأن الثيوسيانات المتكوّنة في التفاعل تتحلقن إلى مشتق 2-إيمينوثيازوليدين مع إنشطار الرابط N-أسيل:



(122.1)

ويمكن استخدام التفاعل من أجل الشطر الإنتقائي للسلاسل الببتيدية. ففي البدء، تُختزل كل الجسور ثنائية السلفيد بوساطة ثنائي ثيوثريتول ومن ثم تُحوَّل إلى مزيج ثنائيات السلفيد عبر التفاعل مع حمض 5،5′-ثنائي ثيو - ثنائي (2-نترو-بنـــزوئيك). ثم تُشطر ثنائيات السلفيد هذه بوساطة السيانيد عند pH 7.

يحدُث التشطُّر أليف الالكترونات مع أيون Ag^+ وHg^+ أو Hg^{2+} كما يلي:

$$2\,Ag^{\oplus} + 2\,RSSR \longrightarrow 2\,RSAg + 2\,RS^{\oplus}$$
$$2\,RS^{\oplus} + 2\,OH^{\ominus} \longrightarrow 2\,RSOH \longrightarrow RSO_2H + RSH$$
$$RSH + Ag^{\oplus} \longrightarrow RSAg + H^{\oplus}$$
$$3\,Ag^{\oplus} + 2\,RSSR + 2\,OH^{\ominus} \longrightarrow 3\,RSAg + RSO_2H + H^{\oplus} \qquad (123.1)$$

إنّ التشطُّر الأليف الالكترونات بوساطة البروتون H^+ ممكن فقط في الحموض القوية (مثال، 10مول/ل HCl). ويمكن لكاتيون السلفينيوم الذي يتكوَّن أن يحفِّز تفاعل تبادل ثنائي السلفيد:

$$RSSR + H^{\oplus} \longrightarrow RSH + RS^{\oplus}$$
$$RS^{\oplus} + R'SSR' \longrightarrow RSSR' + R'S^{\oplus} \qquad (124.1)$$

المحاليل المعتدلة والقلوية فإن تفاعل تبادل ثنائي السلفيد يتحفَّز بوساطة أنيون الثيولات:

$$RSSR + OH^{\ominus} \rightleftharpoons R{-}SOH + RS^{\ominus}$$
$$R'SSR' + RS^{\ominus} \rightleftharpoons R'SSR + R'S^{\ominus} \qquad (125.1)$$

5.4.4.1 ثمالة السيستئين (راجع أيضاً المقطع 5.3.4.2.1) Cysteine Residue (cf. also Section 1.2.4.3.5)

هناك عدد من عوامل الألكلة تعطي مشتقات ثابتة ضمن شروط للحلمهة الحمضية للبروتينات. فالتفاعل مع الإيثيلين إيمين الذي يعطي مشتق S-أمينو إيثيل وبالتالي، وموضع ارتباط إضافي في البروتين من أجل الحلمهة بالتريبسين، جرى ذكره في

المقطع 3.1.4.1 ويستطيع حمض اليودوأسيتيك أن يتفاعل مع ثمالات السيستئين والميثيونين والليزين والهيستيدين اعتماداً على pH:

$$\text{Protein}-\text{SH} \xrightarrow{ICH_2COOH} \text{Protein}-S-CH_2-COOH \qquad (126.1)$$

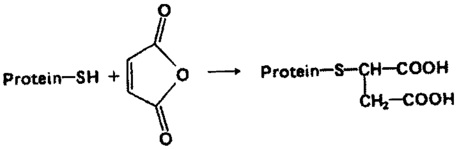
ومن الممكن إدخال مجموعات الميثيل بوساطة يوديد الميثيل أو الميثيل إيزويوريا، وإدخال مجموعات الميثيل ثيو methylthio بوساطة ميثيل ثيوسلفونيل ميثان:

$$\text{Protein}-\text{SH} \xrightarrow{CH_3I} \text{Protein}-S-CH_3 \qquad (127.1)$$

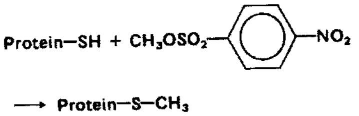
$$\longrightarrow \text{Protein}-S-CH_3 + O=C(NH_2)_2 \qquad (128.1)$$

$$\text{Protein}-\text{SH} + CH_3-S-SO_2-CH_3 \longrightarrow \text{Protein}-S-S-CH_3 + CH_3SO_3H \qquad (129.1)$$

يُعدّ أنهيدريد حمض الماليك والميثيل-بارا-نترو-بنـــزين سلفونات أيضاً عوامل مؤلكلة:

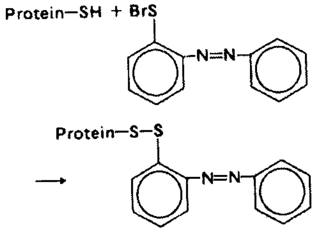


(130.1)



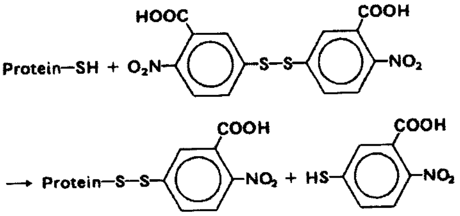
(131.1)

ثمة عدد من الكواشف تُمكّن من قياس المحتوى من مجموعة الثيول بقياس الطيف الضوئي. وإن معامل الامتصاص المولي، ε، للمشتق آزوبنـــزين-2-سلفينيل بروميد، ε_{353}، هو 16,700مولار$^{-1}$ سم$^{-1}$ عند pH 1:



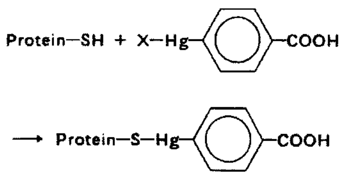
(132.1)

وللمشتق حمض 5,5′-ثنائي ثيو-ثنائي (2-نتروبنـــزوئيك) معامل امتصاص مولي أقل نوعاً ما ε_{412} هو 13,600 عند pH 8 بالنسبة لناتجه الأنيون ثيونترو بنـــزوات:

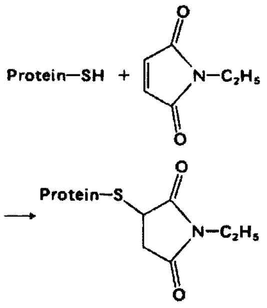


(133.1)

وللمشتق بارا-هيدروكسي ميركوري بنـــزوات ε_{250} يساوي 7500 عند pH 7، في حين أنّ للمشتق N-إيثيل ماليك إيميد ε_{300} هو 620 عند pH 7:

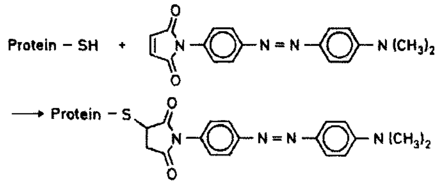


(134.1)



(135.1)

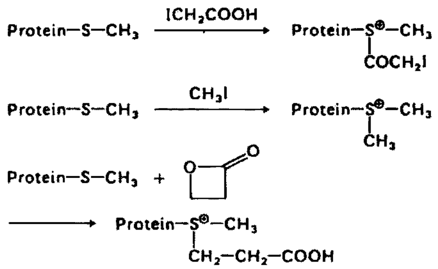
يُعدّ إيميد-حمض-N-ثنائي ميثيل أمينو آزوبنـــزين ماليك N-dimethylaminoazobenzenemaleic acid imide (DABMA) مناسباً على نحو خاص للعزل النوعي للببتيدات المحتوية السيستئين ذات الحساسية الكبيرة:



(136.1)

6.4.4.1 ثمالة الميثيونين Methionine Residue

تتأكسد ثمالات الميثيونين إلى سلفوكسيدات بوساطة بيروكسيد الهيدروجين. ويمكن اختزال السلفوكسيد، وتجدُّد الميثيونين، باستخدام زيادة من كاشف الثيول (قارن 6.3.4.2.1). وإنّ حموض الألفا هالوجين كاربوكسيليك α-Halogen carboxylic acids والبروبيولاكتون البيتا وهالوجينيدات الألكيل تحوِّل الميثيونين إلى مشتقات السلفونيوم، التـــي يمكن تحديد الميثيونين منها في وسط قلوي بوساطة زيادة من كاشف الثيول:



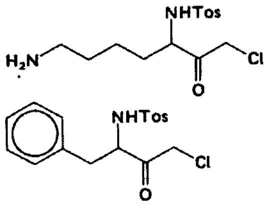
(137.1)

لقد جرى توضيح مخطط التفاعل مع بروميد السيانوجين (BrCN)، الذي يشطر الرابط الببتيدي على جانب الكربوكسيل من جزيء الميثيونين، في المقطع 3.1.4.1.

7.4.4.1 ثمالة الهيستيدين Histidine Residue

من الممكن إجراء التحوير الانتقائي لثمالات الهيستيدين الموجودة على المقرات النشطة من إنزيمات بروتيناز السيرين. لأنّ

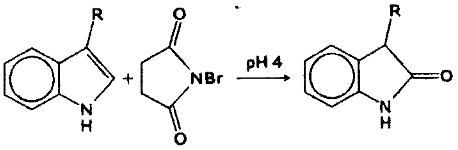
مضاهئات الركازة، مثل كيتونات الميثيل المهلجنة تزيل فعالية مثل هذه الإنزيمات (على سبيل المثال، فإن 1-كلورو-3-توزيلاأميدو-7- أمينوهبتان-2-أون يزيل نشاط التريبسين والـ 1-كلورو-3-توزيل أميدو-4-فينيل بوتان-2-أون يزيل نشاط الكيموتريبسين) عبر الألكلة N- لثمالة الهيستيدين:



(138.1)

8.4.4.1 ثمالة التريبتوفان Tryptophan Residue

إنّ الـ N-بروموسكسين إيميد يؤكسد السلسلة الجانبية للتريبتوفان والتيروزين والهيستيدين والسيستئين:

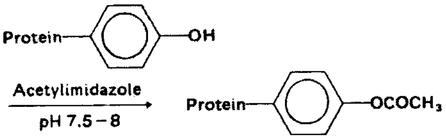


(139.1)

ويستخدم التفاعل من أجل التشطُّر الإنتقائي للسلاسل الببتيدية ولتحديد التريبتوفان بمقياس الطيف الضوئي.

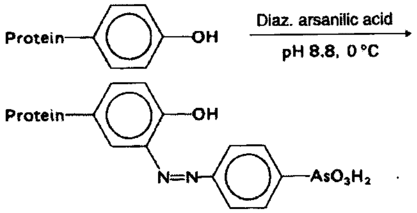
9.4.4.1 ثمالة التيروزين Tyrosine Residue

تحدث الأسيلة acylation الإنتقائية للتيروزين بوساطة الأسيتيل إيميدازول ككاشف:



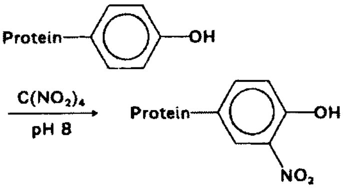
(140.1)

ويتفاعل حمض الأرسانيليك المُدياز diazotized مع التيروزين والهيستيدين والليزين والتريبتوفان والأرجينين:



(141.1)

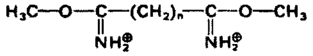
يُدخل رباعي نتروالميثان مجموعة نترو في الموضع أورثو:



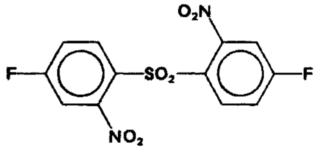
(142.1)

10.4.4.1 الكواشف ثنائية الوظيفة Bifunctional Reagents

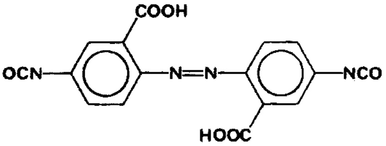
تُمكِّن الكواشف ثنائية الوظيفية من الارتباط المتصالب داخل الجزيء وبين الجزيئات في البروتينات. والأمثلة هي مشتقات الإيميدو إيستر، الفلورونتروبنـــزين، ومشتقات الإيزوسيانات وإيميدات حمض الماليك:



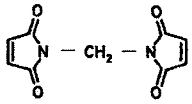
(143.1)



(144.1)



(145.1)



(146.1)

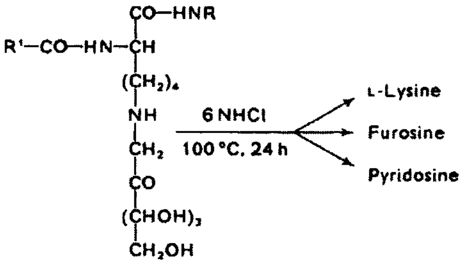
11.4.4.1 التفاعلات المكتنفة في تصنيع الأغذية Reactions Involved in Food Processing

تعتمد طبيعة التبدلات الكيميائية المحرِّضة في البروتينات عبر تصنيع الأغذية، ومداها، على عدد من المتثابتات، على سبيل المثال، تركيب الغذاء وشروط اعداده، مثل درجة الحرارة و pH أو وجود الأكسجين. وقد تنقص القيمة البيولوجية للبروتينات كنتيجة لهذه التفاعلات:

- تخرُّب الحموض الأمينية الأساسية
- تحوُّل الحموض الأمينية الأساسية إلى مشتقات غير قابلة للاستقلاب
- نقص قابلية هضم البروتين كنتيجة للارتباط المتصالب داخل السلسلة أو بين السلاسل.

ومن الممكن تكوين نواتج تدرُّك سامة. وإنّ التقويم التغذوي/الفيزيولوجي والسمّي للتبدلات الحاصلة عبر تصنيع الأغذية يُعدّ موضوعاً خلافيّاً وذا آراء متعاكسة.

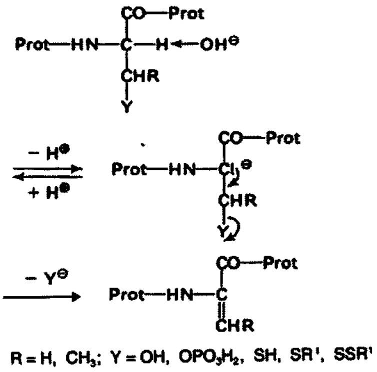
يسود تفاعل *Maillard* للمجموعة الأمينية ε في وجود السكاكر المختزلة، على سبيل المثال، اللاكتوز أو الغلوكوز، الذي يعطي الرابط البروتينـــي ε-N-دي أوكسي لاكتولوزيل-1-ليسين أو ε-N-ديوكسي فركتوزيل-1-ليزين، على التوالي. ولا يتوافر الليزين بيولوجياً في هذه الأشكال. وإنّ الحلمهة الحمضية لمثل منتجات التفاعل الأولي هذا تعطي الليزين ونواتج التدرُّك الفوروزين furosine والبيريدوزين pyridosine بنسب ثابتة (راجع 4.4.2.4):



(147.1)

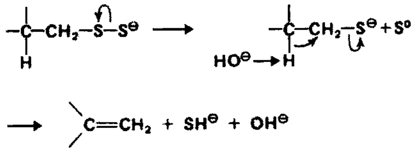
يستطيع السكر غير المختزل (مثال، السكروز) أيضاً أن يسبب فقد الليزين عندما تكون شروط حلمهة السكر محبّذة. يحدث فقد الليزين والسيستين والسيرين والثريونين والأرجينين المتوافرة وبعض الحموض الأمينية الأخرى، عند قيم pH الأكبر. وإن حلامات hydrolysates البروتينات المعاملة بالقلوي عادةً ما تحتوي بعض المركبات غير الإعتيادية، مثل الأورنيثين والأمينوآلانين البيتا والليزينو آلانين والأورنيثيوآلانين واللانثيونين والميثيل الأنثيونين والألّوإيزولوسين D، وغيره من الحموض الأمينية المُيمّنة D.

يستند تكوين هذه المركبات على التفاعلات التالية: الإزالة 2,1-في حالة الحموض الأمينية الهيدروكسيلية والحموض الأمينية الثيولية التـــي تنتج حمض-2-أمينو أكرليك (ديهيدروآلانين) أو حمض-2-أمينو كروتونيك (حمض ديهيدرو أمينو بوتيريك):



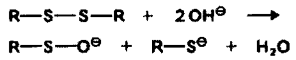
(148.1)

وفي حالة السيستين، يمكن للثيول سيستئين المُزال أن يُكوِّن ثمالة ديهيدروآلانين ثانوية:

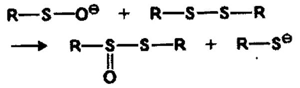


(149.1)

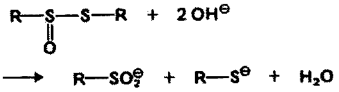
وعلى نحو بديل، يمكن أن يحدث تشطُّر الرابط ثنائي السلفيد عبر الهجوم أليف النواة على الكبريت، معطياً ثمالة الديهيدرو آلانين خلال المركبات الوسطية الثيول والسلفينات sulfinate:



(150.1)

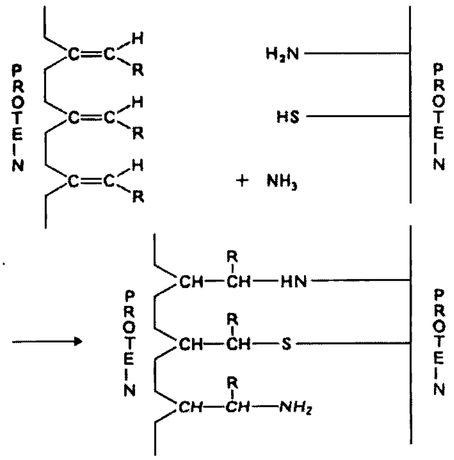


(151.1)



(152.1)

ويحدث الارتباط المتصالب داخل السلسلة وبين السلاسل في البروتينات في تفاعلات الديهيدرو آلانين المكتنفة على إضافات الأمينات والثيولات. وقد يتفاعل الأمونيا عبر تفاعل إضافي:

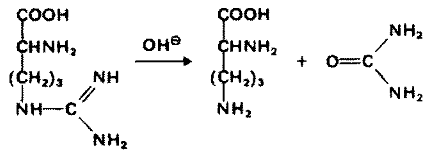


(153.1)

الجدول 29.1: تكوين الحموض الأمينية غير الاعتيادية عبر المعاملة القلوية للبروتين

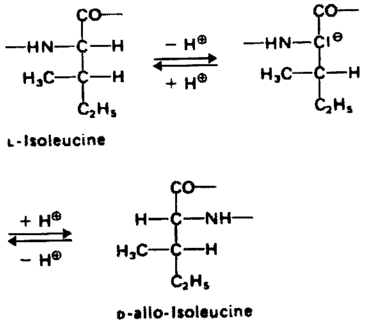
الاسم	الصيغة
3-N⁶-Lysinoalanine (R = H) 3-N⁶-Lysino-3-methyl-alanine(R = CH_3)	COOH COOH | | $CHNH_2$ $CHNH_2$ | | CHR—NH—$(CH_2)_4$
3-N⁵-Ornithinoalanine (R = H) 3-N⁵-Ornithino-3-methylalanine (R = CH_3)	COOH COOH | | $CHNH_2$ $CHNH_2$ | | CHR—NH—$(CH_2)_3$
Lanthionine (R = H) 3-Methyllanthionine (R = CH_3)	COOH COOH | | $CHNH_2$ $CHNH_2$ | | CHR——S——CH_2
3-Aminoalanine (R =H) 2,3-Diamino butyric acid (R = CH_3)	COOH | $CHNH_2$ | $CHRNH_2$

تعطي الحلمهة لمثل هذا البروتين المرتبط تصالبياً الحموض الأمينية غير الاعتيادية البارزة في (الجدول 29.1). ويتكون الأورنيثين أثناء تشطُّر الأرجينين (الصيغة 154.1):



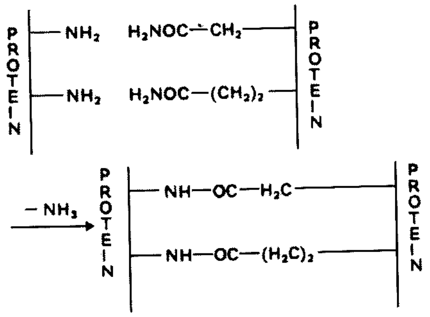
(154.1)

يحصل تكوين الحموض الأمينية الميّمنة D عبر فصل بروتون خلال أنيون الكربون-C2 (C2-carbanion). ويُعدّ التفاعل مع الأيزو لوسين المياسر L ذا أهمية خاصة. إذ تجري مصاوعة الإيزولوسين المياسر L إلى إيزولوسين ميمّن D غيْريّ D-alloisoleucine، الذي يُعدّ مصاوغاً فُراقياً، مخالفاً الحموض الأمينية الميّمنة D الأخرى، فيمتلك بذلك زمن احتجاز مختلف عن الإيزولوسين المياسر L، جاعلاً تحديده ممكناً مباشرةً من المخطط الكروماتوغرافي للحمض الأمينـــي:



(155.1)

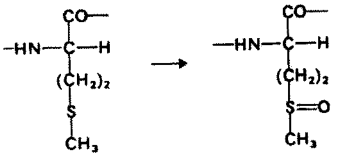
يؤدي تسخين البروتينات في الحالة الجافة في pH المعتدلة إلى تكوين الروابط الإيزوببتيدية بين المجموعات الأمينية ε لثمالات الليزين ومجموعات الكربوكساميد-β أو -γ لثمالات الأسباراجين والغلوتامين:



(156.1)

تُشطر روابط الإيزوببتيد هذه أثناء الحلمهة الحمضية للبروتين، ولهذا، لاتساهم في حصول الحموض الأمينية غير الاعتيادية. وتؤدي معاملة البروتين بالتسخين الشديد في وجود الماء، إلى التدرك الأكثر شدةً.

تكتنف التبدلات التأكسدية في البروتينات على نحو أولي الميثيونين، الذي يُكوِّن سلفوكسيد الميثيونين على نحو سريع نسبياً:

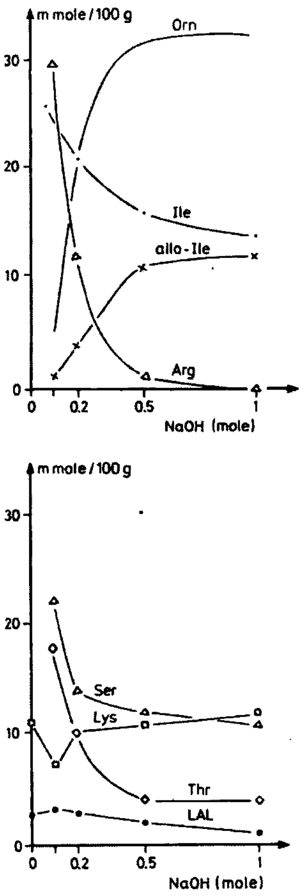


(157.1)

لوحظ تكوُّن سلفوكسيد الميثيونين في ما يتصل بتكوين البيروكسيد الشحمي، وأكسدة الفينول والتعرّض للضوء في وجود الأكسجين والمواد المحسِّسة sensitizers مثل الريبوفلافين.

يتوافر سلفوكسيد الميثيونين المرتبط بالبروتين بيولوجياً على ما يبدو بعد إختزاله إلى الميثيونين في الجسم الحي.

يُظهر (الشكل 37.1) تأثير المعاملة القلوية للبروتين المعزول من بذور عباد الشمس. وتتناقص تراكيز السيرين والثريونين والأرجينين والإيزولوسين على نحو ملحوظ مع تزايد تراكيز NaOH. وتتكوَّن الحموض الأمينية الجديدة (الأورنيثين والألّلو إيزولوسين). يتناقص تركيز الليزين في البداية، ولكنه يزداد مع التراكيز الكبيرة من القلوي. ويسلك الليزينوآلانين lysinoalanine أسلوباً معاكساً. ويظهر مدى تكوين الحموض الأمينية الميمَّنة D كنتيجة لمعاملة البروتينات بالقلوي في (الجدول 30.1).

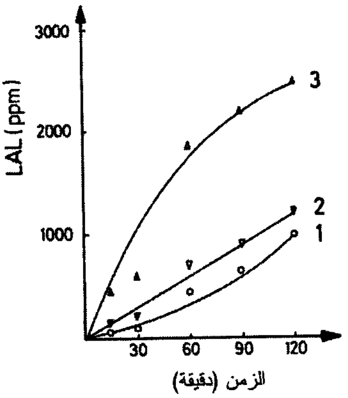


الشكل 37.1: محتوى الحمض الأميني للبروتين المعزول من بذور عباد الشمس، المسخَّن في محاليل هيدروكسيد الصوديوم بدرجة الحرارة 80°م لمدة 16 ساعة (بحسب *Mauron*، 1975).

الجدول 30.1: تكوين الحموض الأمينية الميمّنة D عبر معاملة البروتينات[a] بالقلوي (1% محلول في 0.1 نظامي NaOH، و pH ~12.5، ودرجة الحرارة 65°).

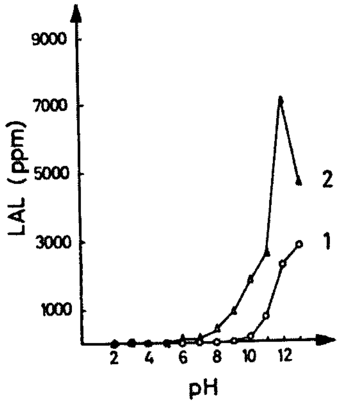
البروتين	زمن التسخين (ساعة)	D-Asp (%)	D-Ala	D-Val	D-Leu	D-Pro	D-Glu	D-Phe
Casein	0	2.2	2.3	2.1	2.3	3.2	1.8	2.8
	1	21.8	4.2	2.7	5.0	3.0	10.0	16.0
	3	30.2	13.3	6.1	7.0	5.3	17.4	22.2
	8	32.8	19.4	7.3	13.6	3.9	25.9	30.5
Wheat	0	3.3	2.0	2.1	1.8	3.2	2.1	2.3
gluten	3	29.0	13.5	3.9	5.6	3.2	25.9	23.3
Promine D								
(soya	0	2.3	2.3	2.6	3.3	3.2	1.8	2.3
protein)	3	30.1	15.8	6.6	8.0	5.8	18.8	24.9
Lactal-	0	3.1	2.2	2.9	2.7	3.1	2.9	2.3
bumin	3	22.7	9.2	4.8	5.8	3.6	12.2	16.5

[a] النتائج بالنسبة المئوية للحموض الأمينية الميامنة D والمياسرة L = 100%

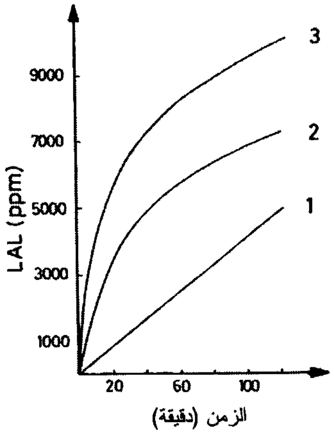


الشكل 38.1: تكوين الليوزآلانين (LAL) عبر تسخين الكازيئين (محلول 5% عند 100°م) (بحسب *Sternberg* و*Kim*، 1977) pH 5.0 1، pH 2 7.0، pH 8.0 3.

تُبدي المعطيات في (الشكل 38.1 و39.1) بوضوح أنّ تكوين الليزينوآلانين لا يتأثّر بـ pH فقط، بل أيضاً بمصدر البروتين. ويحدث التفاعل الكبير في الكازيئين حتـى عند pH 5.0 بسبب وجود ثمالات السيرين المفسفرة، في حين تحصل تفاعلات ملحوظة في غلوتين القمح أو في زيين zein الذرة فقط ضمن مجال pH 8-11. ويوضِّح (الشكل 40.1) اعتماد التفاعل على تركيز البروتين.



الشكل 39.1: تكوين الليزينوآلانين (LAL) من غلوتين القمح (2) وغلوتين الذرة (1). محتويات البروتين من الغلوتينات: 70%؛ مسخنة كمعلّق 606% عند 100°م لمدة 4 ساعات (بحسب *Sternberg* و*Kim*، 1977).



الشكل 40.1: تكوين الليزينوآلانين (LAL) كمتأثّر بتركيز الكازيئين. (1): 5%، (2): 15%، و(3): 20% وكلها عند الباهاء 12.8 (بحسب *Sternberg* و*Kim*، 1977)

يبين (الجدول 31.1) محتويات الليزوألانين في منتجات غذائية مصنعة صناعياً أو محضرة بشروط التحضير المنـــزلي؛ ويلاحظ بوضوح تأثر المحتويات بنوع الغذاء وشروط التصنيع.

من الواضح تأثُّر المحتوى بنمط الغذاء وبشروط تحضيره.

في تشعيع الغذاء، يتكوّن أورثو هيدروكسي فينيل آلانين، الذي يدعى أورثو تيروزين O-tyrosine عبر تفاعل الفينيل آلانين مع جذور الهيدروكسيل OH. يمكن كشف المركب في الحلامات بمساعدة الإستشراب السائل الرفيع الإنجاز HPLC (كشف التألق أو الكشف الكهركيماوي). ولا يزال يُناقش وجود هذه المركبات كمشعر indicator عن تشعيع الغذاء. ويعتمد المقدار

المتكوِّن على الجرعة التشعيع وعلى درجة الحرارة. ففي عينات الدجاج ولحم الخنـــزير والسمك والقريدس/الجمبري، ذات التركيز < 0.1 ملغ/كغ (الشواهد غير مشعّة)، أما التراكيز 0.5-0.8 ملغ/كغ فثمّة إشعاع (5 كيلوغرا، -18°م) وكذلك مع التراكيز 0.8-1.2 ملغ/كغ (5 كيلوغرا، 20°م).

الجدول 31.1: محتوى الليزينوآلانين في الأغذية المتنوعة

الغذاء	المنشأ/المعاملة		الليزينوآلانين (ملغ/كغ بروتين)
سجق فرنكفورت	CP[a]	الخام	0
		المطبوخ	50
		المشوي في الفرن	170
سيقان الدجاج	CP	الخام	0
		المشوري في الفرن	110
		المشوي في فرن الميكرويف	200
بياض البيض، بياض البيض السائل المغلي	CP		0
		المغلي	
		(3 دقائق)	140
		(10 دقائق)	270
		(30 دقائق)	370
		المخبوز	
		(10 دقائق/150°م)	350
		(30 دقيقة/150°م)	1100
بياض البيض المجفف	CP		160-1820[b]
الحليب المكثف والمحلّى	CP		360-540
الحليب المكثف غير المحلى	CP		590-860
مسحوق الحليب للرضع	CP		150-640
غذاء الرضع	CP		150 55>
بروتين الصويا المعزول	CP		0-370
البروتين النباتـــي المحلمه	CP		40-500
مسحوق الكاكاو	CP		130-190
كازينات الصوديوم	CP		45-6900
كازينات الكالسيوم	CP		250-4320

[a] منتج تجاري

[b] مجال متباين للمنتجات المختلفة ذات الاسم التجاري.

5.4.1 التفاعلات المحفَّزة بالإنزيمات Enzyme-Catalyzed Reactions

1.5.4.1 تمهيد Foreword

يُعرف عدد كبير وضرب واسع من التفاعلات المحفَّزة بالإنزيمات بوساطة البروتين كركازة. تتضمن هذه التفاعلات تفاعلات الحلمهة (تشطُّر الروابط الببتيدسة أو الروابط الأخرى، مثال، الرابط الإستري في البروتين الفسفوري)، وتفاعلات النقل transfer (الفسفرة، إدخال ثمالات الأسيل وثمالات السكّر ومجموعات الميثيل) وتفاعلات الخزلدة redox (أكسدة الثيول، إختزال ثنائي السلفيد، أكسدة مجموعة الأمين أو إدخال مجموعات الهيدروكسيل). ويُمثّل (الجدول 32.1) تجميعاً لبعض الأمثلة. وإنّ بعض هذه التفاعلات مُتناولة في المقطع 3.6.4.1 أو في المقاطع المتعلّقة بالمواد الغذائية الإفرادية. ونتناول في المقاطع

التالية الإنزيمات المُكتنفة في حلمهة الروابط الببتيدية فقط (الإنزيمات الحالّة للبروتين، إنزيمات الببتيداز).

الجدول 32.1: التفاعلات الإنزيمية المؤثرة في البروتينات

الحلمهة
— إنزيمات الببتيداز الداخلية
— إنزيمات الببتيداز الخارجية
التكدُّس المحرَّض بتحلل البروتين
— التخليق البيولوجي للكولاجين
— تخثّر الدم
— تفاعل البلاستين
الارتباط المتصالب
— الروابط ثنائية السلفيد
مصاوغة ثنائي سلفيد البروتين
مختزلة ثنائي سلفيد البروتين (NAD(P)H)
مختزلة ثنائي سلفيد البروتين (الغلوتاثيون)
أوكسيداز السلفهيدروكسيل
الليبوكسيجيناز
البيروكسيداز
— الليزين ε (الغلوتاميك الغاما γ)
— ناقلة الغلوتاميك transglutaminase
— تكثُّف الألدول، والألديمين والتفاعلات اللاحقة (النسيج الضام)
أكسيداز اللزيل lysyloxidase
الفسفرة، نزع الفسفرة
— كيناز البروتين
— فسفاتاز البروتين الفسفوري
الارتباط بالهيدروكسيل Hydroxylation
— هيدروكسيلاز البرولين
— هيدروكسيلاز الليزين
الارتباط بالغليكوزيل
— ناقلة الغالاكتوزيل بيتا البروتين السكري
Glycoprotein-β-galactosyltransferase
المثْيلة ونزع الميثيل
— ناقلة ميثيل البروتين (الأرجينين)
Protein (arginine)-methyl-transferase
— ناقلة ميثيل البروتين (الليزين)
— ناقلة الميثيل أورثو للبروتين Protein-O-methyl-transferase
الأستلة [2 بروتين]، إزالة الأستلة
— N-ε-أسيتيل – ليزين

2.5.4.1 الإنزيمات الحالّة للبروتين Proteolytic Enzymes

تقوم العمليات التـــي تكتنف تحلُّل البروتينات بدور في إنتاج الأغذية الكثيرة. ويحدث تحلل البروتين كنتيجة لأنزيمات البروتيناز في الغذاء نفسه، مثال، تفاعلات التحلُّل الذاتـــي في اللحم، أو بسبب إنزيمات البروتيناز المكروبيّة، مثال، إضافة المزارع النقيّة من الكائنات الحية المجهرية المنتقاة، أثناء إنتاج الجبن.

تُقسم هذه المجموعة الضخمة من الإنزيمات كما هو ظاهر في (الجدول 33.1). فالمجموعتان الفرعيتان هما إنزيمات الببتيداز (إنزيمات الببتيداز الخارجية exopeptidases) التـي تشطر الحموض الأمينية أو ثنائيات الببتيد تدريجياً من النهايات المطرافية للبروتينات، وإنزيمات البروتيناز (إنزيمات الببتيداز الداخلية endopeptidases) التـي تحلمه الروابط ضمن السلسلة الببتيدية، ولا تهاجم الروابط الببتيدية المطرافية. وإنّ التقسيم الإضافي ممكن، على سبيل المثال، في حساب وجود ثمالة حمض أميني معيَّن في المقر النشط من الإنزيم. وإنّ الأنماط الهامّة جداً من الإنزيمات الحالّة للبروتين مُمثّلة في المقاطع التالية.

1.2.5.4.1 إنزيمات الببتيداز الداخلية للسيرين Serine Endopeptidases

يُشار إلى الإنزيمات من هذه المجموعة، التـي يقتصر نشاطها على مجال pH 7-11، بإنزيمات البروتيناز القلوية. وإنّ التمثيلات النموذجية/النمطية من المصادر الحيوانية هي التريبسين والكيموتريبسين والإلاستاز والبلازمين والثرومبين. تُنتج إنزيمات بروتيناز السيرين من عدد كبير من الجراثيم والفطور، مثال، العصوية الشمعية *Bacillus cereus* والعصوية نوع *B.firmus* وعصوية الليكينفورمين *B.licheniformis* والعصوية الضارية *B.megaterium* والعصوية الرقيقة *B.subtilis* والسِّراتيّة الذابلة *Serratia marcescens* والمتسلسلة الفرّادية *Streptomyces fradiae* والمتسلسلة السنجابية *S.griseus* والـ *Trititrachium album* والرشاشة الصفراوية *Aspergillus flavus* ورشاشة الرز *A.oryzae* ورشاشة فول الصويا *A.sojae*.

تشترك هذه الإنزيمات عموماً في وجود ثمالة سيرين وثمالة هيستيدين في مقرّاتها النشطة (انظر 5.2.4.2 من أجل الآلية).

يمكن إزالة نشاط هذه الإنزيمات بكواشف مثل ثنائي إيزوبروبيل فلوروفسفات (DIFP) أو فينيل ميثان سلفونيل فلوريد (PMSF). تُؤسيل هذه الكواشف ثمالة السيرين في المقر الفعّال للإنزيمات على نحو غير عكوس:

$$E - CH_2OH + FY \rightarrow E - CH_2OY + HF$$

$$(Y: - PO(iC_3H_7O)_2 - SO_2 - CH_2C_6H_6) \quad (158.1)$$

ويحدُث تثبيط غير عكوس أيضاً في وجود كيتونات الميثيل المهلجنة التـي تؤلكل ثمالة الهيستيدين النشطة (قارن 1.1.4.2)، أو كنتيجة لفعل مثبطات البروتيناز، التـي هي بروتينات أيضاً، عبر التآثر مع الإنزيم لتكوين معقدات غير فعّالة. وتوجد المثبطات الطبيعية هذه في أعضاء الحيوانات والنباتات (البنكرياس واللبأ colostrums وبياض البيض ودرنة البطاطا وبذور الكثير من البقوليات؛ قارن 3.2.16). وتتباين نوعية إنزيمات الببتيداز الدخلية للسيرين على نحو كبير (قارن الجدول 34.1). فالتريبسين يشطر على نحو كبير ارتباطات ثمالات الحمض الأمينـي ذات السلسلة الجانبية القاعدية (روابط الليزيل أو الأرجينيل) والكيموتريبسين يشطر على نحو تفضيلي روابط ثمالات الحمض الأمينـي ذات السلاسل الجانبية الأورماتية (روابط الفينيل آلانين، والتيروزيل، أو التريبتوفيل). أمّا الإنزيمات المكروبيّة الأصل فهي أقلّ نوعية.

2.2.5.4.1 إنزيمات الببتيداز الداخلية للسيستئين Cysteine Endopeptidases

ثمّة تمثيلات نموذجية عن هذه المجموعة من الإنزيمات هي: البابايين (من عصارة شجرة الفاكهة المدارية الشبيهة بالبطيخ، تين البابايا *Carica papaya*)، البروميلين (من عصارة الأناناس وجذعه، *Ananas comosus*)، فيسين (من لاتكس التين *Ficus latex* وغيره من الأنواع *Ficus spp.*) وبروتيناز العقدية Streptococcus proteinase. ويُعدّ مجال نشاط هذه الإنزيمات عريضاً جداً، ومعتمداً على الركازة، ومجال pH 4.5-10، وأعظمياً عند pH 6-7.5.

يبدو أنّ آلية نشاط الإنزيم مشابهة لآلية إنزيمات الببتيداز الداخلية للسيرين. وتوجد ثمالة السيستئين في المقر الفعّال. ويتكوّن الإستر الثيولي كناتج وسطي تساهمي. وتُعدّ هذه الإنزيمات حساسة جداً للعوامل المؤكسدة. لهذا، وكمبدأ، فهي تستخدم في وجود عامل مختزل (مثال، السيستئين) وعامل مستخلب (مثال، EDTA).

الجدول 33.1: تصنيف الإنزيمات الحالّة للبروتين (إنزيمات الببتيداز)

EC-No[a]	مجموعة الإنزيم	تعليق	أمثلة
	إنزيمات الببتيداز الخارجية	تشطر البروتينات/الببتيدات تدريجياً من الأطراف النتروجينية أو الكربونية	
3.4.11	إنزيمات الأمينوببتيداز	تشطر الحموض الأمينية من الطرف النتروجيني	ببتيداز متنوعة
3.4.13	إنزيمات ثنائي ببتيداز	تشطر ثنائيات الببتيد	إنزيمات الدي ببتيداز المتنوعة (كارنوزيناز، أنسيريناز)
3.4.14	إنزيمات ثنائي ببتيديل وثلاثي ببتيديل ببتيداز	تشطر الببتيدات الثنائية والثلاثية من الطرف النتروجيني	الكاتيبسين C
3.4.15	إنزيمات الببتيديل- ثنائي ببتيداز	تشطر الببتيدات الثنائية من الطرف الكربوني	كاتيبسين الكربوكسيل
3.4.16	إنزيمات كربوكسي ببتيداز السيرين	تشطر الحموض الأميني من الطرف C، والسيرين، في المقر الفعّالة	الكربوكسي ببتيداز C، الكاتيبسين A
3.4.17	إنزيمات الكربوكسي ببتيداز الفلزية	تشطر الحموض الأمينية من الطرف الكربوني، لزنك Zn^{2+} أو Co^{2+} في المقر الفعّال	إنزيمات الكربوكسي وببتيداز A وB
3.4.18	إنزيمات كربوكسي ببتيداز السيستئين	تشطر الحموض الأمينية من الطرف الكربوني والسيستئين في المقر الفعّال	إنزيمات الكربوكسي ببتيداز B الليزوزمية
	إنزيمات الببتيداز الداخلية	تشطر روابط البروتين/ الداخلية الببتيد غير المطرافية	
3.4.21	الببتيداز الداخلي للسيرين	السيرين في المقر الفعّال	الكيموتريبسين A، B وC، الببتيداز B، إنزيمات البروتيناز القلوية الألفا والبيتا تريبسين
3.4.22	الببتيداز الداخلي للسيستئين	السيستئين في المقر الفعّال	البابايين، الفيسين، البروميلين، الكاتيبسين B
3.4.23	الببتيداز الداخلي للأسبارتيك	حمض الأسبارتيك (ثمالتين) في المقر الفعّال	البيبسين، الكاتيبسين D، الأنفحة (الكيموسين)
3.4.24	الببتيداز الداخلي الفلزي	أيونات معدنية في المقر الفعّال	كولاجيناز، المكروبية البروتيناز المعتدلة

[a] قارن 7.2.2.

الجدول 34.1: نوعية الإنزيمات الحالة للبروتين [إستناداً على تشطُّر السلسلة B المؤكسدة من الانسولين البقري؛ التشطّر القوي: ↓، التشطُّر الضعيف (↓)]

No.[a]	Phe	Val	Asn	Gln	His	Leu	Cys	Gly	Ser	His	Leu	Val	Glu	Ala	Leu	Tyr	Leu	Val	Cys	Gly	Glu	Arg	Gly	Phe	Phe	Tyr	Thr	Pro	Lys	Ala
Serine peptidases																														
1																						↓								↓
2																(↓)	↓									↓	↓			
3					↓		↓					↓				↓	(↓)	↓							↓	↓	(↓)			
4			↓	↓					↓	(↓)	↓								↓	(↓)										
5																							↓							↓
6			↓						↓						↓	↓						↓					↓			
7				(↓)						(↓)			↓	↓			↓				↓					↓	↓			↓
8				↓	↓			↓					(↓)	↓		↓	↓		↓					(↓)	↓					↓
Cysteine peptidases																														
9				↓			(↓)	(↓)	(↓)					↓	(↓)			↓		↓					↓	↓				
10									↓	↓					↓				↓					↓	↓					
11				↓			(↓)						↓	↓		↓			↓		↓	↓		↓	(↓)	(↓)				
Metalopeptidases																														
12		↓		↓					↓				↓	↓	↓	↓					↓	↓	↓			↓				
13					↓				↓					↓		↓	↓							↓	↓	↓				
14					↓				↓					↓		↓	↓						↓	↓	↓	↓				↓
Aspartic peptidases																														
15		(↓)		(↓)	(↓)				(↓)		↓		(↓)	(↓)	(↓)	↓						(↓)	↓	↓						
16	(↓)									(↓)		↓		↓	(↓)	↓							↓	↓						
17			↓									↓		↓				↓					↓							
18		↓														↓	↓							↓	↓	(↓)				
19		(↓)			(↓)					↓	↓	↓					(↓)				↓	↓	↓	↓						

[a] **الإنزيمات**
1) تربسين (بقري)
2) كيموتربسين A (بقري)
3) كيموتربسين B (خنـــزيري)
4) ببتيداز الرشاشية C (*رشاشية الرز*)
5) ببتيداز داخلي من المتسلسلة (شبيه الترسين) السنجابية
6) سبتليزن BPN′
7) ببتيداز داخلي من *الرشاشية الرز*
8) ببتيداز داخلي من *رشاشة*
9) بابين (*دباء الهند*)
10) فيسين III
11) كيموبابين
12) ببتيداز داخلي II من *رشاشية الرز*
13) ببتداز داخلي من *العصوية الرقيقة*
14) ثرموليسين (الرقيقة الحرارية الحالة للبروتين)
15) ببسين A (خنـــزيري)
16) المنفحة (عجل)
17) ببتيداز داخلي من *العفنة البيضاء*
18) ببتيداز داخلي من *العَفَنة*
19) ببتيداز داخلي من *المسجتذرات*

من الممكن إزالة نشاط الإنزيمات بالعوامل المؤكسدة، وأيونات المعدنية أو بالعوامل المؤلكلة (قارن 5.3.4.2.1 و5.4.4.1). وعلى العموم، فهذه الإنزيمات ليست شديدة النوعية جداً (قارن الجدول 34.1).

3.2.5.4.1 إنزيمات الببتيداز الفلزِّية Metalo peptidases

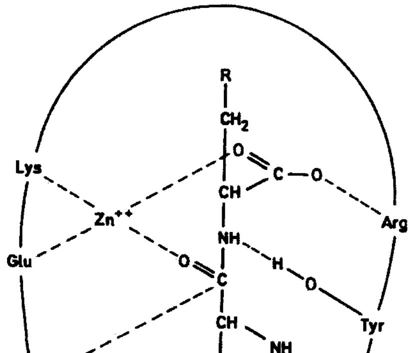
تتضمن هذه الإنزيمات إنزيمات الببتيداز الخارجية، وإنزيمات الكربوكسي ببتيداز A وB والأمينوببتيداز والديببتيداز، والبروليداز والبرولينار، وإنزيمات الببتيداز الداخلية من الجراثيم والفطور، مثل العصوية الشمعية *Bacillus cereus* والعصوية الضّارية *B.megaterium* والعصوية الرقيقة *B.subtilits* والعصوية المحلِّلة للبروتين حرارياً *B.thermoproteolyticus* (الليزين الحراري thermolysin)، والمتسلسلة السنجابية *Streptomyces griseus* (البروناز؛ ويحتوي أيضاً إنزيمات كربوكسي ببتيداز وأمينو ببتيداز) ورشاشيّة الرز *Aspergillus oryzae*.

يحتوي معظم هذه الإنزيمات مول من Zn^{2+} في كل مول من البروتين، ولكن البروليداز والبرولينار يحتويان مول من الـ Mn^{2+}. يعمل أيون المعدنـــي كحمض *Lewis* في الكربوكسي ببتيداز A، مُنجزاً تماساً مع مجموعة الكربونيل للرابطة الببتيدية المُراد شطرها. يُظهر (الشكل 41.1) ترتيب الثمالات المشاركة الأخرى في المقر الفعّال، مثل ما يتضح عبر تحليل البنية بالأشعة السينية لمعقد الإنزيم مع الركازة. هذه الإنزيمات نشطة في مجال pH 6-9؛ وإنّ نوعيتها منخفضة عموماً (قارن الجدول 34.1).

تُثبَّط هذه الإنزيمات بالعوامل المستخلبة (مثال، EDTA) أو بسلفات دوديسيل الصوديوم sodium dodecyl sulphate.

4.2.5.4.1 إنزيمات الببتيداز الداخلية للأسبارتيك Aspartic Endopeptidases

تمثّل هذه المجموعة من الإنزيمات نموذجياً بالإنزيمات ذات المنشأ الحيوانـــي، مثل الببسين والأنفحة (تدعى في أوروبا إنزيم المنفحة Lap-enzyme)، النشطان في مجال pH 2-4، والكاتيبسين D، ذو الباهاء المُثلى بين 3 و5 اعتماداً على الركازة وعلى مصدر الإنزيم. تشطر الأنفحة رابطة الكازيئين الكابا κ-asein بنوعية كبيرة ضمن pH 6-7، مُحدثةً ترويباً للبن (قارن 10.1.2.1.1).

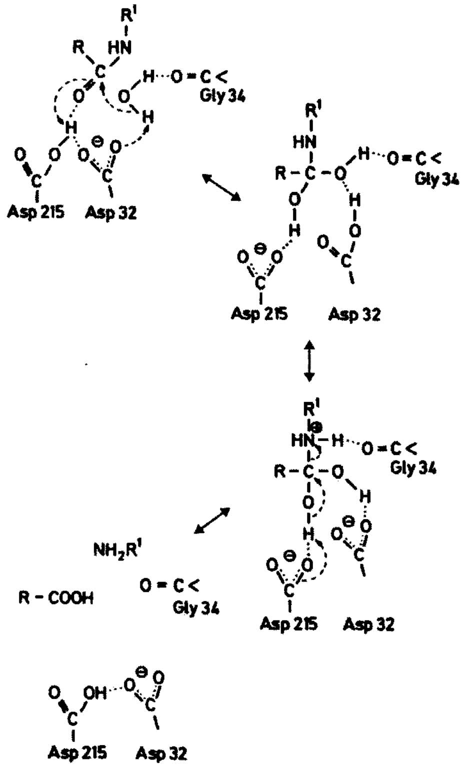


الشكل 41.1: المقر الفعال للكربوكسي ببتيداز A. (بحسب *Lowe* و*Ingraham*، 1974)

يمكن تصنيف إنزيمات بروتيناز الأسبارتيك المكروبية الأصل إلى أنزيمات مشابهة للببسين أو إنزيمات مشابهة للأنفحة. والأخيرة قادرة على تخثير الحليب. وتُنتج الإنزيمات المشابهة للببسين، على سبيل المثال، من قبل الرشاشية *Aspergillus*

awamori والرشاشية السوداء *A.niger* والرشاشية الرزية *A.oryzae* وأنواع المكنسيّة *Penicillium spp.* والـ *Trametes sanguine*. أمّا الإنزيمات المشابهة للأنفحة فتُنتج، على سبيل المثال، من قبل الرشاشية *Aspergillus usammi* وأنواع العفنة *Mucor spp.*، مثل العفنة الجبانة *M.pusillus*.

ثمّة مجموعتا كربوكسيل، واحدة في الشكل غير المتفكّك، في المقر الفعّال لإنزيمات بروتيناز الأسبارتيك. وإنّ الآلية المفترضة لتشطُّر الروابط الببتيدية مُوضّحة في الصيغة 159.1. إذ يتحفّز الهجوم الأليف للنواة لجزيء الماء على ذرة كربون الكربونيل للرابط الببتيدي بوساطة السلاسل الجانبية للأسبارتيك Asp-32 (حفّاز قاعدي) والأسبارتيك Asp–215 (حفّاز حامضي). ويجري ترقيم ثمالات الحمض الأميني في المقر الفعال لبروتيناز الأسبارتيك من الرازبة نوع *Rhizopus chinensis*.



(159.1)

تُثبِّط هذه الإنزيمات بإسترات حمض الديازو أسيتيك أمينو المتنوعة، التـــي تتفاعل مع مجموعة الكربوكسيل على المقر الفعال، ومع البيبستاتين pepstatin. ويُعزل الأخير من مختلف المتسلسلات *Streptomycetes* كخليط ببتيدي ذي المعادلة العامة (R: حمض إيزوفاليريك أو حمض n-كابروييك؛ AHMHA: حمض-4-أمينو-3-هيدروكسي-6-ميثيل هيبتانوييك):

$$R - Val - Val - AHMHA - Ala - AHMAH \qquad (160.1)$$

وإنّ نوعية إنزيمات الببتيداز الداخلية للاسبارتيك موجودة في (الجدول 34.1).

6.4.1 التفاعلات الكيميائية والإنزيمية الهامة في تصنيع الأغذية
Chemical and Enzymatic Reactions of Interest to Food Processing

1.6.4.1 تمهيد Foreword

يُعدّ تعيير خواص الغذاء الملائمة للمطاليب التغذوية/الفيزيولوجية والسمية ومتطلبات عمليات تصنيع الأغذية مسعىً

حولياً/دائماً. فإنتاج الغذاء مشابه لعملية الابتداع الصناعي المعياري: فمن جهة أنّ الغذاء سلعة ذات خواص مطلوبة، ومن جهة ثانية هي مكوِّنات هذا المُنتج، كلّ منها يُمدّ بجزء متميِّز من الخواص المطلوبة. وإن مثل هذه الاعتبارات حثّت على التقصِّيات حول أشكال العلاقة في الغذاء بين الخواص الفيزيائية العيانية Macroscopic والخواص الكيميائية والبنية والتفاعلات على المستوى الجزيئي. ويُعدّ الفهم المُعوَّل عليه لمثل هذه العلاقات شرطاً أساسياً لتصميم العملية وتشغيلها، إمّا لتوخّي العملية المُثلى وإما لتحوير/تعديل مكونات الغذاء كي تلبـي الخواص المطلوبة من المُنتج.

لا يزال تحوير البروتينات طريقةً بعيدة عن كونها أسلوباً شائعاً في تصنيع الغذاء، ولكن إدراكها يتزايد كضرورة، لسببين رئيسين:

أوّلاً، تلبـي البروتينات وظائف ذات غايات عديدة في الغذاء. فبعض هذه الوظائف يعمل على نحو أفضل عبر التحوير مقارنةً مع البروتينات العفوية/الطبيعية الوجود.

ثانياً، إنّ المشاكل التغذوية المستديمة التـي يوجدها العالم تجعل من الضروري استعمال المواد الخام الجديدة.

تستطيع تفاعلات التحوير/التعديل التأكيد على أنّ مثل هذه المواد الخام الجديدة (مثال، البروتينات النباتية الأصل أو المكروبية) توافي المعايير الصارمة لمأمونية الغذاء، واستساغته وقيمته البيولوجية المقبولة. وستُعطى هنا مراجعة حول عدد من التحويرات الروتينية الجاري استخدامها أو الجاري اعتبارها من أجل الاستخدام. إنها تكتنف الأساليب الكيمائية أو الإنزيمية أو التوليف بينهما. وقد اختيرت الأمثلة لإبراز الاتجاهات القائمة. ويقدِّم (الجدول 35.1) بعض خواص البروتينات الهامة في تصنيع الغذاء. وتتعلق هذه الخواص بتركيب الحمض الأمينـي وتسلسل البروتين وهيئته. ومن الممكن تحوير خواص البروتينات عبر تبديل تركيب الحمض الأمينـي أو حجم الجزيء، أو عبر إزالة المكونات المغايرة أو غرزها/إضافتها. ومن الممكن إنجاز هذا بوساطة التفاعلات الكيميائية و/أو الإنزيمية. ومن وجهة نظر تصنيع الغذاء، فإنّ غايات تحوير البروتينات هي:

- إحصار التفاعلات المكتنفة في تدهور الغذاء (مثال، تفاعل *Maillard*)
- تحسين بعض الخواص الفيزيائية للبروتينات (مثال، القوام، ثبات الرغوة، قابلية الخفق، الذوبان)
- تحسين القيمة التغذوية (زيادة مدى قابلية الهضم، إزالة النشاط أو السمية أو غيرها من المقومات غير المرغوبة، وإدخال المكونات الأساسية مثل بعض الحموض الأمينية.

الجدول 35.1: خواص البروتين في الغذاء

الخواص مع	
المناسب تغذوياً/ فيزيولوجياً	المناسب تحضيرياً
تركيب الحمض الأمينـي	الذوبان، قابلية التبعثر
توافر الحموض الأمينية	قابلية التخثر
	سعة ربط الماء/حمله
	تكوين الهلامة
	تكوين العجينة، وقابلية المد والمرونة
	اللزوجة، والالتصاق، والتماسك.
	قابلية الخفق
	تثبيت الرغوة
	قابلية الإستحلاب
	تثبيت المستحلب

2.6.4.1 التحوير الكيميائي Chemical Modification

يُمثِّل (الجدول 36.1) اختياراً للتفاعلات الكيميائية للبروتينات الوثيقة الصلة بتصنيع الغذاء وذات الأهمية حالياً بهذا التحضير.

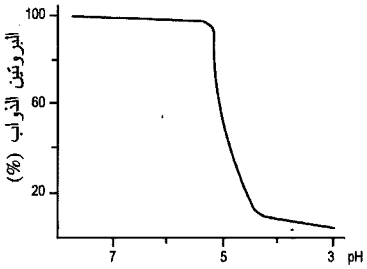
الجدول 36.1: التفاعلات الكيميائية للبروتينات الهامة في الغذاء

المجموعة التفاعلية	التفاعل	الناتج
$-NH_2$	أسيلة	$-NH-CO-R$
$-NH_2$	ألكلة اختزالية مع HCHO	$-N(CH_3)_2$
$-CONH_2$	حلمهة	$-COOH$
$-COOH$	أسترة	$-COOR$
$-OH$	أسترة	$-O-CO-R$
$-SH$	أكسدة	$-S-S-$
$-S-S-$	اختزال	$-SH$
$-CO-NH-$	حلمهة	$-COOH + H_2N-$

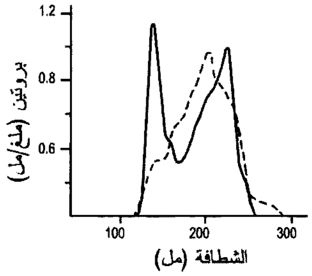
1.2.6.4.1 الأسيَلة Acylation

إنّ المعاملة مع أنهيدريد السكسينيك (قارن، 3.1.4.4.1) تُحسِّن عموماً ثبات البروتين.

على سبيل المثال، يُعدّ غلوتين القمح المعامل/المرتبط بالسكسينيك succinylated ذوّاباً تماماً عند pH 5 (قارن الشكل 40.1)، ويتعلّق هذا التأثير بتفكك أجزاء غلوتين القمح كبير الجزيء (قارن الشكل 41.1). وفي حالة الكازيئين المُعامل/المرتبط بالسكسينيل succinylation من الواضح أن هذا التحوير يزيح نقطة تساوي التكهرب للبروتين (وبالتالي الحد الأدنى للذوبان) إلى pH أقلّ (قارن الشكل 42.1). إن معاملة/ارتباط البروتينات الورقية بالسكسينيل succinylated تحسِّن الذوبان والنكهة والخواص الاستحلابية.



الشكل 42.1: ذوبان بروتين القمح المرتبط بالسكسينيل كتابع لـ pH (محلول 0.5% في الماء). (بحسب *Grant*، 1973)



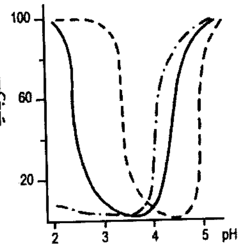
الشكل 43.1: استشراب عمود الهلام لخلاصة بروتين القمح بحمض الأسيتيك (0.2 مول/ل). العمود: Sephadex G-100 (—— قبل و--- بعد الارتباط بالسكسينيل). (بحسب *Grant*، 1973)

إنّ بروتين الخميرة المرتبط بالسكسينيل لايزيد ذوبانه فحسب في مجال pH 4-6 بل يُعدّ ثابتاً أكثر فوق pH 5. وله خواص استحلابية أفضل، تفوق خواص الكثير من البروتينات (الجدول 37.1)، ويمتلك قابلية زائدة للخفق.

الجدول 37.1: الخاصة الإستحلابية للبروتينات[a] المتنوعة.

البروتين	منسب النشاط الإستحلابي ($g^{-1} \times m^2$)	
	pH 6.5	pH 8.1
بروتين الخميرة (88%) المرتبط بالسكسينيل	322	341
بروتين الخميرة (62%) المرتبط بالسكسينيل	262	332
سلفات دوديسيل الصوديوم (0.1%)	251	212
ألبومين المصل البقري	–	197
كازيئينات الصوديوم	149	166
غلوبين اللبن-β	–	153
مسحوق بروتين المُصالة A	119	142
بروتين الخميرة (24%) المرتبط بالسكسينيل	110	204
مسحوق بروتين المصالة B	102	101
البروتين المعزول من الصويا A	41	92
الهيموغلوتين	–	75
البروتين المعزول من الصويا B	26	66
بروتين الخميرة (غير المعدَّل)	8	59
الليزوزيم	–	50
ألبومين البيض	–	49

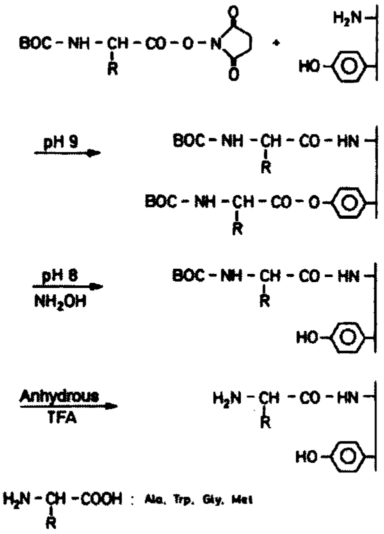
[a] تركيز البروتين: 0.5% في دارئة الفسفات ذات pH 6.5



الشكل 44.1: ذوبان كل من الكازيئين الطبيعي (——) والمرتبط بالسكسينيل (–50% و-·-·- 76%) كتابع لـ pH. (بحسب *Schwenke* وزملاءه، 1977)

يمكن إدخال مجموعات الأمينو أسيل في البروتين عبر تفاعلات تكتنف أنهيدريدات/بلاماءات كربوكسيل الحمض الأميني (الشكل 44.1)، والحموض الأمينية ومركبات ثنائي إيميد الكربون carbodiimides (الشكل 46.1) أو بوساطة مركبات هيدروكسي سكسينيميد الحمض الأميني المرتبط بالـ BOC-amino acid hydroxyl succinimides مع الإزالة اللاحقة للمجموعة الحامية للأمين (BOC) (قارن الصيغة 161.1).

لقد برهنت اختبارات التغذية بالكازيئين الملتصق بالميثيونين، مُنتجاً بالطريقة الآنفة، على توافر مُرْضٍ للميثيونين (الجدول 38.1). وإنّ مثل هذا الالتصاق التساهمي للحموض الأمينية الأساسية بالبروتين قد يُجنّب المشاكل المترابطة مع الإضافة الغذائية للحموض الأمينية الحرة: كنقصان الاتّساق وظهور عبير غير مرغوب بسبب الميثيونال، وغيرها.



(161.1)

الجدول 38.1: تجربة التغذوية (الجرذان) للكازيئين المُعدَّل/المحوَّر: تركيز الحمض الأميني الحر في البلازما وقيمة نسبة كفاءة البروتين PER.

النظام الغذائي	ميكرومول/100 ميليلتر بلازما				
	Lys	Thr	Ser	Gly	Met
الكازيئين	101	19	34	32	50
الكازيئين-Met[a]	96	17	33	27	39
					PER[b]
الكازيئين (10%)					2.46
الكازيئين (10%) + ميثيونين Met (0.2%)					3.15
الكازيئين (5%)+ Met– كازيئين[a] (5%)					2.92

[a] ارتباط تساهمي للميثيونين مع المجموعات ε-NH_2 من الكازيئين

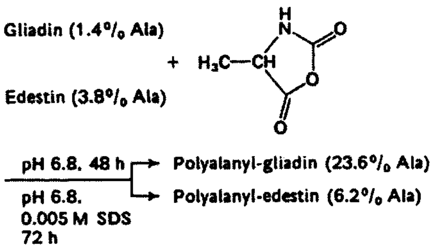
[b] نسبة كفاءة/مردود البروتين (قارن 5.2.1)

يُظهر (الجدول 39.1)، مستخدماً الكازيئين-β كمثال، مدى تأثُّر ترابط البروتين بأسيُلته مع الحموض الدهنية ذات الأطوال السلسلية المتنوعة.

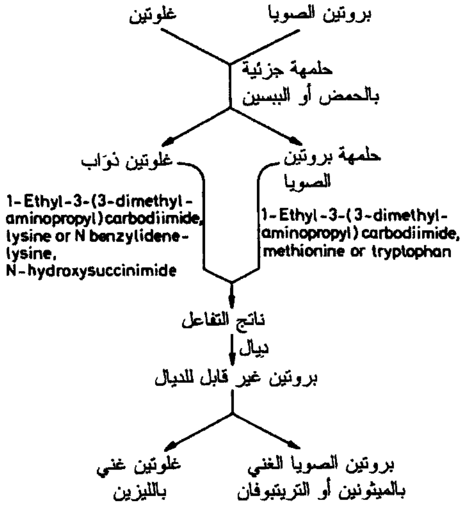
الجدول 39.1: ترابط الكازيئين البيتا المؤسيَل A

البروتين	SD[a] (%)	Monomer (%)	Polymer (%)	$S^0_{20,w}$ ($S\cdot10^{13}$)	$S^{1\%}_{20,w}$ ($S\cdot10^{13}$)
β-Casein A (I)	–	11	89	12.6	6.3
Acetyl-I	96	41	59	4.8	4.7
Propionyl-I	97	24	76	10.5	5.4
n-Butyryl-I	80	8	92	8.9	8.3
n-Hexanoyl-I	85	0	100	7.6	11.6
n-Octanoyl-I	89	0	100	6.6	7.0
n-Decanoyl-I	83	0	100	5.0	6.5

[a] درجة التبادل



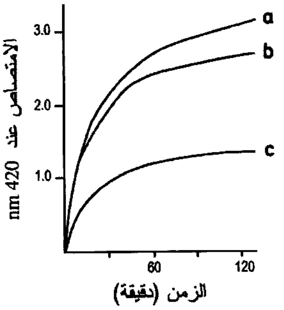
الشكل 45.1: حلمهة الكازيئين المُمثْيل بالاختزال بوساطة الكيمو تريبسين البقري الألفا. مدى التعديل/التحوير: a 0%، b 33%، c 52%.
(بحسب *Galembeck* وزملاءه، 1977)



الشكل 46.1: خواص غلوتين القمح المُعدَّل. (بحسب *Lasztity*، 1975).

2.2.6.4.1 الألكلة Alkylation

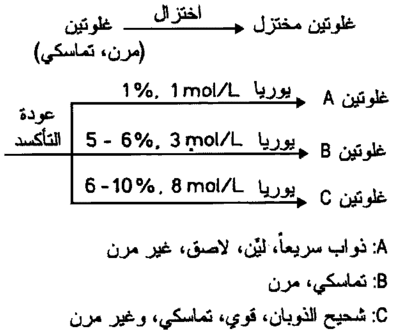
إنّ تعديل/تحوير البروتين عبر المثيلة الإختزالية لمجموعات الأمينو بوساطة الفورمالديهيد/$NaBH_4$ يعيق تفاعلات *Maillard*. وإنّ المشتق الميثيلي الناتج، اعتماداً على درجة التبادل، يُعدّ أقلّ إتاحةً/تعرّضاً لانحلال البروتين (الشكل 47.1). وبالتالي، تكون قيمته خاضعة للاستقصاء من وجهة النظر التغذوية/الفيزيولوجية.



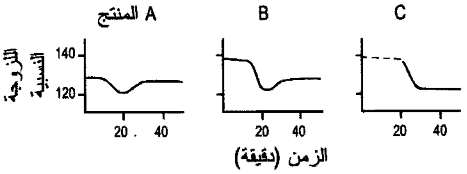
الشكل 47.1: منحنيات اللزوجة أثناء اختزال غلوتينات القمح المتنوعة. انظر الشكل 44.1 من أجل تصميم العيّنة.
(بحسب *Lasztity*، 1975).

3.2.6.4.1 تفاعلات الخزلدة المكتنفة على السيستئين والسيستين Redox Reactions Involving Cysteine and Cystin

للروابط ثنائية السلفيد تأثير قوي على خواص البروتينات. إذ يمكن تعديل غلوتين القمح بإرجاع روابطه ثنائية السلفيد إلى مجموعات السلفهيدريل ومن ثم تجديد الأكسدة لهذه المجموعات ضمن شروط متنوعة (الشكل 48.1). وإن تجدُّد الأكسدة للمُبعثر المُخفَّف في وجود اليوريا يؤدي إلى ناتج ضعيف وذواب ولصوق (الغلوتين A)، في حين أن تجدُّد الأكسدة للمُبعثر/المعلّق المركّز في وجود تركيز أعلى من اليوريا يعطي ناتجاً غير ذواب ومتيبِّساً ومتماسكاً (الغلوتين C). وقد أظهرت المعطيات الاضافية حول اللزوجة أنّ الجسور ثنائية السلفيد في الغلوتين A تكون غالباً داخل الجزيء بينما تكون هذه الجسور في الغلوتين C بين الجزيئات على نحو سائد (الشكل 49.1).



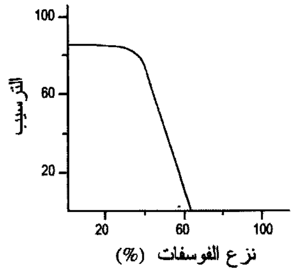
الشكل 48.1: تفاعل البروتينات مع ألهيدريد الكربوكسي آلانين. (بحسب *Sela* وزملاءه، 1962 و*St.Angelo* وزملاءه، 1966).



الشكل 49.1: الارتباط التساهمي لليزين مع الغلوتين (بحسب *Li-chan* وزملاءه، 1979) وللميثيونين أو التريبتوفان مع بروتين الصويا (بحسب *Voutsinas* و*Nakai*، 1979)، عبر تطبيق إجراء ثنائي إيميد الكربون carbodiimde.

3.6.4.1 التعديل الإنزيمي Enzymetic Modification

ثمّة عدد قليل فقط من التفاعلات الإنزيمية الكثيرة مع البروتين مناسب للاستخدام في تصنيع الغذاء.



الشكل 50.1: ذوبان الكازيئين البيتا، المنـــزوع الفسفات جزيئاً بوساطة فسفاتاز الفسفوبروتين: الترسيب: pH 2.5:7.1 ملغ/ميليلتر بروتين: 10 ميلي مول/ل $CaCl_2$: 25°م؛ 1 ساعة. (بحسب *Yoshikawa* وزملاءه، 1974).

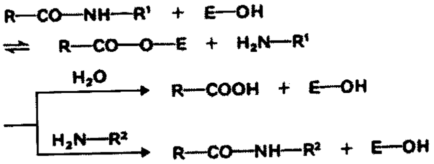
1.3.6.4.1 نزع الفسفات Dephosphorylation

يستخدم (الشكل 50.1) الكازيئين البيتا كمثال ليظهر أنّ ذوبان البروتين الفسفوري في وجود أيونات الكالسيوم يتحسَّن

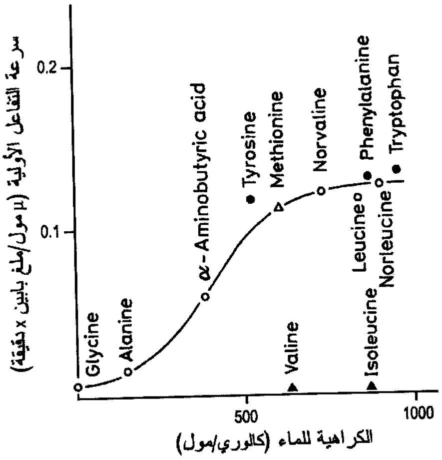
جداً عبر نزع الفسفور إنزيمياً.

2.3.6.4.1 تفاعل البلاستئين Plastein Reaction

يُمكّن تفاعل البلاستئين الشُدف الببتيدية للحلامة hydrolysate من الانضمام إنزيمياً عبر الروابط الببتيدية، مكوّنةً عديد ببتيد أكبر من حوالي 3كيلودالتون:



(162.1)



الشكل 51.1: تفاعل البلاستئين مع البابايين: معدلات تضمين/احتضان استرات الحمض الأميني كتابع لكراهية السلسلة الجانبية للماء. (بحسب *Arai* وزملائه، 1978).

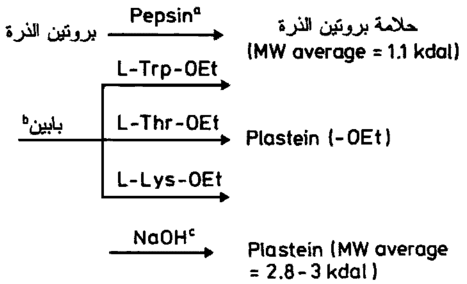
يتأثّر معدل التفاعل بطبيعة ثمالات الحمض الأميني. فثُمالات الحمض الأميني الكارهة للماء تتّصل معاً (الشكل 51.1). ويتأثّر تضمين/احتضان إسترات الحمض الأميني في البروتينات بطول سلسلة ألكيل الإستر. ولإسترات الألكيل القصيرة السلسلة معدّل تضمين قليل، بينما يكون لدى إسترات الالكيل الطويلة السلسلة معدل تضمين أكبر. وهذا هام خصوصاً لتضمين/احتضان الحموض الأمينية ذات السلسلة القصيرة مثل الآلانين (قارن الجدول40.1).

الجدول 40.1: تفاعل البلاستئين المحفّز بوساطة البابيين: معدّل تضمين إسترات الحمض الأميني[a]

Aminoacyl residue	OEt	OnBu	OnHex	OnOct
L-Ala	0.016	0.054	0.133	0.135
D-Ala	0.0	–	0.0	–
α-Methylala	0.0	–	0.0	–
L-Val	0.005	–	0.077	–
L-Norval	0.122	–	0.155	–
L-Leu	0.119	–	0.140	–
L-Norleu	0.125	–	0.149	–
L-Ile	0.005	–	0.048	–

[a] µ mole × mg papain^{-1} × min^{-1}.

يساعد تفاعل البلاستئين في تحسين القيمة البيولوجية للبروتين. ويُظهر (الشكل 52.1) إغناء البلاستئين ببروتين الذرة بالبريبتوفان، والثريونين والليزين. ويُعطى تركيب الحمض الأميني لمثل ناتج الزيين - بلاستئين هذا في (الجدول 41.1).



الشكل 52.1: إغناء الزيين بالتريبتوفان والثيرونين والليزين بواسطة تفاعل البلاستئين (بحسب *Aso* وزملاءه، 1974)

[a] 1% ركازة، E/S = 1/50، pH 1.6 عند درجة الحارة 37°م لمدة 72 ساعة.

[b] 50 % ركازة، الحلامة/AS-OEt = 1/10، E/S = 3/100 عند درجة الحرارة 37°م لمدة 48 ساعة.

[c] 0.1 مول/ل في الإيثانول 50% عند درجة الحرارة 25°م لمدة 5 ساعات.

ويمكن إنجاز غنـى البروتين بالحموض الأمينية المنتقاة بإسترات الحمض الأميـني المناسبة، وباستخدام الحلامات الجزئية الملائمة من بروتين آخر.

الجدول 41.1: تركيب الحمض الأميـني للبلاستئينات المتنوعة (وزناً %)

	1	2	3	4	5	6
Arg	1.56	1.33	1.07	1.06	1.35	1.74
His	1.07	0.95	0.81	0.75	0.81	1.06
Ile	4.39	6.39	6.58	5.49	6.23	5.67
Leu	20.18	23.70	23.05	23.75	25.28	23.49
Lys	0.20	0.20	0.24	2.14	3.24	0.19
Phe	6.63	7.26	6.82	7.34	7.22	6.98
Thr	2.40	2.18	9.23	2.36	2.46	2.13
Trp	0.38	9.71	0.25	0.40	0.42	0.33
Val	3.62	5.23	5.77	5.53	6.18	6.20
Met	1.58	1.87	1.67	1.89	2.06	2.04
Cys	1.00	0.58	0.88	0.81	0.78	0.92
Ala	7.56	7.51	8.05	7.97	7.93	8.77
Asp	4.61	3.38	3.42	3.71	3.60	3.91
Glu	21.70	12.48	14.03	14.77	12.95	13.02
Gly	1.48	1.15	1.23	1.29	1.27	1.52
Pro	10.93	8.42	9.10	9.73	9.14	9.37
Ser	4.42	3.40	3.89	3.93	3.74	4.28
Tyr	4.73	5.35	4.97	5.00	6.08	5.54

[a] 1) حلامة بروتين الذرة، 2) تربتوفان البلاستين، 3) ثريونين البلاسين، 4) لزين البلاستين، 5) استيك ليزوبلاشين، 6) الشاهد بدون إضافة ايثيل استرات الحمض الأميـني

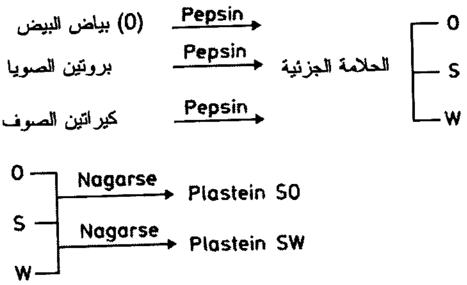
يُمثّل (الشكل 53.1) مثالاً عن بروتين فول الصويا الغنـي بالحموض الأمينية المحتوية الكبريت عبر "الغش" بالحلامة الجزئية لكيراتين الصوف. إنّ قيم PER (نسبة كفاءة/مردود البروتين) لمثل منتجات البلاستئين هذه تُحسَّن جداً كما هو ملاحظ في (الجدول 42.1).

الجدول 42.1: قيم نسبة مردود/كفاءة البروتين PER للبروتينات والبلاستئينات المتنوعة.

البروتين	قيمة PER (جرذان)
الكازيئين	2.40
برزتين فول الصويا (I)	1.20
البلاستئين $I + SW^{a}$ (2:1)	2.86
البلاستئين-$I + Met^{b}$ (3:1)	3.38

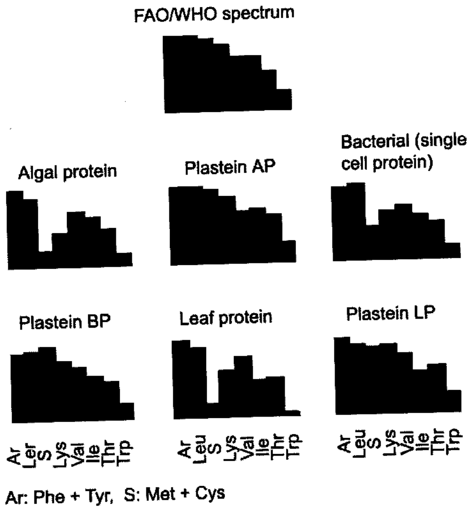
[a] من الخلامة I وخلامة كيراتين الصوف

[b] من الخلامة I والـ PER .Met-OEt (قارن 5.2.1).



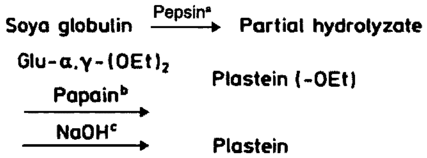
الشكل 53.1: البروتين الغنـــي بالحموض الأمينية الكبريتية بتطبيق تفاعل البلاستئين. (بحسب *Yamashita* وزملاءه، 1971)

يُظهر (الشكل 54.1) أنّ إنتاج البلاستئين مع شاكلة حمض أمينـــي قريب جداً لما هو موصى به من قبل منظمة الأغذية والزراعة العالمية FAO/منظمة الصحة العالمية WHO يمكن إنجازه من بروتينات متنوعة جداً.



الشكل 54.1: نماذج الحمض الأمينـــي لبعض البروتينات والبلاستئينات المناسبة لها. (بحسب *Arai* وزملاءه، 1978)

إنّ تفاعل البلاستئين يجعل بالإمكان أيضاً تحسين ذوبان البروتين، على سبيل المثال، عبر زيادة المحتوى من حمض الغلوتاميك (الشكل 55.1). إنّ بروتين فول الصويا مع 25% من حمض الغلوتاميك يعطي بلاستئين ذا 42% حمض الغلوتاميك.



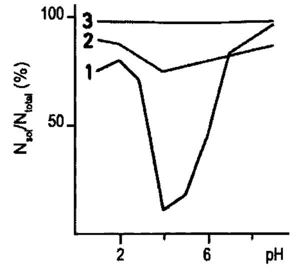
الشكل 55.1: غنـــي غلوبولين الصويا بحمض الغلوتاميك عبر تفاعل البلاستئين. (بحسب *Yamashita* وزملاءه، 1975)

pH 1.6 [a]

[b] الحلامة الجزئية/غلوتامين-α-γ-$(OEt)_2$ = 1:2، تركيز الركازة: 52.5%، E/S = 1/50 ، pH 5.5 عند 37°م مدة 24 ساعة؛ تحتوي العينة 20% أسيتون

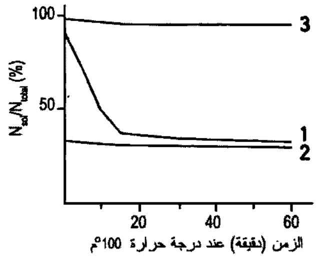
[c] 0.2 مول/ل عند 25°م مدة 2 ساعة

لبروتين الصويا ذوبان أصغري عند مجال pH 3-6، يكون هذا الذوبان الأصغري أقل وضوحاً في حالة البلاستئين غير المعدَّل، في حين يكون لبلاستئين الصويا الغنـــي بحمض الغلوتاميك ذوباناً مُرضياً ضمن كامل مجال pH (الشكل 56.1) ومقاوماً للتخثّر الحراري (الشكل 57.1).



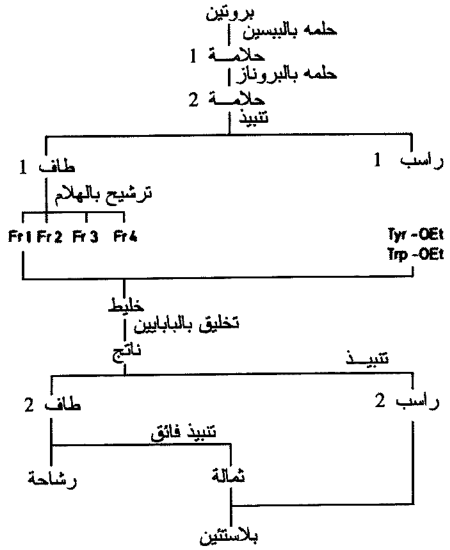
الشكل 56.1: تأثير الباهاء على ذوبان بروتين الصويا والمنتجات المعدَّلة (1 غ/100 ميليلتر ماء). 1 بروتين الصويا، Glu 24%؛ 2 بلاستئين 24.8% Glu؛ 3 بلاستئين-Glu مع Glu 41.9%. (بحسب *Yamashita* وزملاءه، 1975).

تُظهر البروتينات ذات المحتوى الزائد من حمض الغلوتاميك تأثيراً حسِّياً هاماً: فالحلمهة الجزئية للبلاستئين المعدَّل لا تعطي مذاقاً مُرّاً، بل يولّد نكهة "مرق اللحم" الواضحة (الشكل 43.1).



الشكل 57.1: ذوبان بروتين الصويا والمنتجات المعدّلة (800 ملغ/10 ميليلتر ماء) كتابع لزمن التسخين عند 100°م. 1 بروتين الصويا 24.1% Glu؛ 2 بلاستئين 24.8% Glu؛ 3 بلاستئين-Glu، و41.9% Glu. (بحسب *Yamashita* وزملاءه 1975)

من الممكن إزالة الطعم المرّ من حلامة البروتين بدون تضمين الحموض الأمينية المسترطبة hydrophilic. فالببتيدات ذات الطعم المرّ، مثل الـــ Leu-Phe، التـــي تُطلق عبر الحلمهة الجزئية للبروتين، تتفاعل على نحو تفضيلي في تفاعل البلاستئين اللاحق وتُضمَّن/تُحتضن ببتيدات كبيرة الوزن الجزيئي ذات الطعم المعتدل.



الشكل 58.1: إنتاج البلاستئينات ذات المحتويات الكبيرة من التيروزين والقليلة من الفينيل آلانين. (بحسب *Yamashita* وزملاءه).

لقد بُرهن على تعدد استعمالات تفاعل البلاستئين أيضاً بالأمثلة التـي تكتنف إزالة الحموض الأمينية غير المرغوبة من البروتين. وينصح تحضير وجبة غذائية خالية من الفينيل آلانين، بتحضيرها بخلط الحموض الأمينية، من أجل عيوب إستقلابية محدَّدة. على كل حال، يُعدّ استخدام الببتيد الكبير الوزن الجزيئي الخالي من الفينيل آلانين ذا مزايا إضافية في ما يتعلّق بالخواص الحسية والتناضحية. وتحضّر مثل هذا الببتيدات من البروتين بوساطة تفاعل البلاستئين. أولاً يحلمه البروتين جزئياً بوساطة الببسين وإنّ المعاملة مع البروناز ضمن الشروط المناسبة تُطلق بعد ذلك الحموض الأمينية ذات السلاسل الجانبية الطويلة الكارهة للماء، على نحو تفصيلي. وتُفصل الببتيدات الباقية بوساطة الاستشراب الهلامي gel chromatography وتُخضع بعد ذلك لتفاعل البلاستئين في وجود التيروزين والتريبتوفان المُضافين (الشكل 58.1). إذ يعطي هذا بلاستئين خالياً عملياً من الفينيل آلانين ويحتوي نسبة معيَّنة مسبقاً من الحموض الأمينية الأخرى، متضمنةً التيروزين (الجدول 44.1).

الجدول 43.1: طعم حمض الغلوتاميك الغنـي بالبلاستئين

الإنزيم	الباهاء والركازة[a]	الحلمهة[b]	الطعم[c] مُر	الطعم[c] نمط مرق اللحم
ببسين	1.5 G	67	1	1.3
	P	73	4.5	1.0
ألفاكيموتريبسين	8.0 G	48	1	1.0
	P	72	4.5	1.0
مولزين	3.0 G	66	1.0	5.0
	P	74	1.3	1.3
برزناز	8.0 G	66	1.0	4.3
	P	82	1.3	1.2

[a] G: بلاستئين-Glu، P: بلاستئين؛ 1غرام/100 ميليلتر

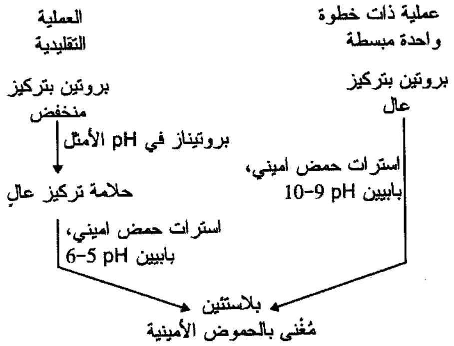
[b] N_{sol} (TCA 10%)/N_{total} (%)

[c] 1: بدون طعم، 5: طعم قوي جداً.

الجدول 44.1: تركيب الحمض الأميني (% وزناً) للبلاستئينات ذات المحتويات الكبيرة من التيروزين والقليلة من الفينيل آلانين والموجودة في مركز بروتين السمك fish protein concentrate (FPC) ومستفرد (معزول) بروتين الصويا soya protein isolate (SPT)

Amino acid	FPC	FPC-Plastein	SPI	SPI-Plastein
Arg	7.05	4.22	7.45	4.21
His	2.31	1.76	2.66	1.41
Ile	5.44	2.81	5.20	3.83
Leu	8.79	3.69	6.73	2.43
Lys	10.68	10.11	5.81	3.83
Thr	4.94	4.20	3.58	4.39
Trp	1.01	2.98	1.34	2.80
Val	5.88	3.81	4.97	3.24
Met	2.80	1.90	1.25	0.94
Cys	0.91	1.41	1.78	1.82
Phe	4.30	0.05	4.29	0.23
Tyr	3.94	7.82	3.34	7.96
Ala	6.27	4.82	4.08	2.56
Asp	11.13	13.67	11.51	18.00
Glu	17.14	27.17	16.94	33.56
Gly	4.42	3.94	4.88	3.89
Pro	3.80	4.25	6.27	2.11
Ser	4.59	3.58	5.45	4.67

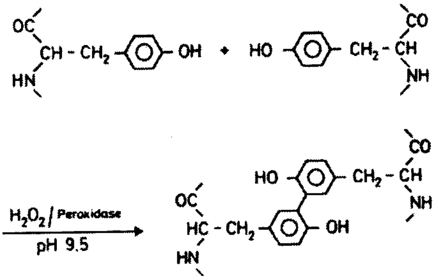
ويمكن إجراء تفاعل البلاستئين عبر خطوة واحدة (الشكل 59.1)، وبالتالي وضْع هذه التفاعلات بمرتبة الاستخدام الاقتصادي والصناعي.



الشكل 59.1: مخطط تمهيدي لتفاعلي بلاستئين ثنائي الخطوة ووحيد الخطوة. (بحسب *Yamashita* وزملاءه 1979)

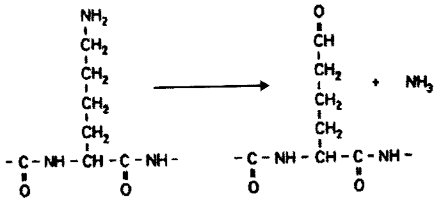
3.3.6.4.1 الارتباط المتصالب Cross-linking

يُنجز الارتباط المتصالب بين جزيئات البروتين بوساطة ناقلة الغلوتامين transglutaminase (قارن 4.2.7.2) والبيروكسيداز (قارن 2.2.3.2). ويحصل الارتباط المتصالب بين ثمالات التيروزين عند احتضان البروتين مع البيروكسيداز/H_2O_2 (قارن الصيغة 163.1).



(163.1)

إنّ حضن البروتين مع البيروكسيداز /H_2O_2/ الكاتيكول يُنتج أيضاً الارتباط المتصالب. وتُعدّ التفاعلات في هذه الحالة نزع الأمين التأكسدي من ثمالات الليزين، متبوعاً بتكثيفات الألدول والألديمين، أي، التفاعلات المضاهئة لتلك التفاعلات المُحفزة بوساطة أُكسيداز الليزيل في النسيج الضام:



(164.1)

يقدِّم (الجدول 45.1) بعض البروتينات المُعدلة بوساطة المعاملة بالبيروكسيداز/H_2O_2 ويتضمّن محتوياها ثنائية التيروزين.

الجدول 45.1: محتوى التيروزين الثنائي dityrosine في بعض البروتينات. بعد أكسدها بوساطة بيروكسيداز الجرجار/H_2O_2 (pH 9.5)، ودرجة الحرارة 37°م، لمدة 24 ساعة. ركازة/ أنزيم 1:120)

البروتين	محتوى التيروزين قبيل الأكسدة (غ/100 غ بروتين)	نقصان التيروزين %	محتوى ثنائي التيروزين (غ/100 غ بروتين)
كازيئين	6.3	21.8	1.37
أمين الصويا[a] Soyamine	3.8	11.5	0.44
ألبومين المصل البقري	4.56	30.7	1.40
غليادين gliadin	3.2	5.4	0.17

[a] مستحضر البروتين من فول الصويا.

7.4.1 البروتينات النسيجية Texturized Proteins

1.7.4.1 تمهيد Foreword

إن حوالي 20% من البروتين المُنتج من أجل التغذية في العالم حالياً هو من مصادر حيوانية و80% من مصادر نباتية. فالبروتينات النباتية هي من الحبوب على نحو أولي (57%) ودقيق/جريش البذور الزيتية (16%). وقد اكتسبت بعض المصادر غير التقليدية للبروتين (بروتينات الخلايا الفردية، والأوراق) أيضاً بعض الأهمية.

تُعدّ البروتينات مسؤولة عن البنية الفيزيائية المُميَّزة لعدد من الأغذية، مثال، البنية الليفية للنسيج العضلي (اللحم، والسمك)، والبنية السَمِيْمة للخبز والبنية الهلامية لبعض منتجات الألبان والصويا.

وللكثير من البروتينات النباتية بنية كروية، ورغم توفرها بمقادير كبيرة فإنها تستخدم إلى مدى محدود فقط في تصنيع الغذاء. وفي محاولة لتوسيع استخدام مثل هذه البروتينات، جرى تطوير عدد من العمليات في أواسط الخمسينيات والتـي تتمخَّض عن بنية مشابهة لليف البروتينات الكروية النباتية هذه. إنّ العمليات الملائمة تعطي منتجات ذات قوة للطهي وبنية شبيهة باللحم. وتسوَّق كممدِّات للحم ومضاهئات له ويمكن استخدامها عندما يُرغب بالبنية المتكتلة.

2.7.4.1 مادة البدء Starting Material

إنّ المصادر البروتينية التالية ملائمة لإنتاج منتجات نسيجية القوام: الصويا؛ الكازيئين؛ غلوتين القمح؛ دقيق البذور الزيتية مثل المأخوذ من بذور القطن، والفول السودانـي والسمسم، وعباد الشمس أو الشلجم rapeseed؛ الزيين (بروتين الذرة)؛ الخميرة؛ مصل اللبن whey؛ بلازما الدم؛ أو أحشاء الذبيحة مثل الرئتين أو النسيج المعدي.

يتباين محتوى البروتين المطلوب من مادة البدء ويعتمد على العملية المستخدمة للتنسج texturization. وتُعدّ مادة البدء عادةً

مزيجاً مثل الصويا مع ألبومين مصل اللبن، أو بروتين مع عديد سكاريد حمضي (ألجينات، كاراجينان أو بكتين). وتتنوّع ملائمة البروتينات للتنسيج، ولكن ينبغي أن يكون الوزن الجزيئي في المجال 10-50 كيلودالتون. فالبروتينات الأقل من 10 كيلودالتون هي بانيات ليفية ضعيفة، في حين تكون البروتينات الأكبر من 50 كيلودالتون ذات مساوىء بسبب لزوجيتها الكبيرة ونزعتها نحو التهلّم في مجال الباهاء القلوي. وينبغي أن تكون نسبة ثمالات الحمض الأميني ذات السلاسل الجانبية القطبية، كبيرة بغرض تحسين ارتباط السلاسل بين الجزيئات. وإن السلاسل الجانبية الكبيرة تعاند مثل هذه التآثرات، ولهذا فإن مقادير الحموض الأمينية في هذه البنى ينبغي أن تكون قليلة.

3.7.4.1 التنسيج Texturization

لا يُطوى البروتين الكروي أثناء التنسيج عبر كسر القوى الرابطة بين الجزيئات. وتُثبت سلاسل البروتين الممتدة الناتجة خلال التآثر مع السلاسل المجاورة. وفي الممارسة العملية، يُنجز التنسيج بإحدى الطريقتين:

- يُذاب البروتين البدئي ويُقذف المحلول اللزج الناتج عبر بزباز الغزل إلى حمّام التخثّر (عملية الغزل).
- يُبلّل البروتين البدئي قليلاً، ومن ثم يُقذف في درجة حرارة وضغط مرتفعين بوساطة قوّة جَزّ/قَصّ من خلال فوّهات القالب (عملية البَثق).

1.3.7.4.1 عملية الغزل Spin Process

تُبعثر مادة البدء (محتواها البروتين >90%، مثال، بروتين الصويا المعزول) في الماء ويُذاب بإضافة القلوي. ومن ثم يُعتّق المحلول 20% عند pH 11 مع التحريك الثابت. ترتفع اللزوجة أثناء هذا الوقت طالما أنّ البروتين ينشر (لا ينطوي). ثم يُضغط المحلول من خلال فوّهات القالب (5000-15,000 فوهة، قطر كل منها 0.01-0.08 ميليمتر) إلى حمام التخثير عند الباهاء pH 2-3. يحتوي هذا الحمّام حمض (السيتريك، الأسيتيك، الفسفوريك، اللاكتيك أو الهيدروكلوريك)، وعلى 10% من NaCl عادةً. وتحتوي محاليل غزل البروتين والخلائط عديدة السكاريد الحامضة أيضاً أملاح القلويات الترابية/الأرضية. وتُمدّ الألياف البروتينية على نحو إضافي (إلى حوالي 2-4 ضعفاً لطولها الأصلي) في خطوة "اللف" وتُحزم في ألياف أكثر سماكة ذات أقطار 10-20 ميليمتر. وتَتَحَسّنُ التآثرات الجزيئية أثناء مطّ الليف، فتزداد القوة الميكانيكية للحزم الليفية.

ثم يُزال المذيب الملتصق بضغط الألياف بين اسطوانات دوارة rollers، ثم وضعها في حمّام الاستعدال ($NaCl + NaHCO_3$) ذي pH 5.5-6، من حين لآخر، وفي حمّام التمتين/القساوة (NaCl مركّز).

يمكن توليف الحزم الليفية في خُثارات أكبر ذات أقطار 7-10 سم.

تكتنف المعاملة الإضافية مرور الحزم خلال حمّام يحتوي محزم (مادة رابطة) ومواد مضافة أخرى (بروتين يتخثّر بالتسخين، مثل بروتين البيض؛ والنشا المُعدّل أو عديدات السكاريد الأخرى؛ والمركبات العبيرية/ذات الشذا؛ والشحوم). تُنتج هذه المعاملة حزم ذات ثبات حراري وعبير مُحسَّنين. قد يتكوّن الحمّام النموذجي للألياف المراد تحويلها إلى مضاهئ اللحم، من 51% ماء، 15% ألبومين البيض ovalbumin، 10% غلوتين القمح، 8% دقيق الصويا، 7% مسحوق البصل، 2% حلامة بروتينية، 1% NaCl، 0.15% غلوتامات أحادية الصوديوم و0.5% أصبغة pigments.

وأخيراً تُسخّن الحزم الليفية المنقوعة وتُفرم.

2.3.7.4.1 عملية البثق/القذف Extrusiom Process

يُضبط محتوى النداوة في مادة البدء (محتوى البروتين هو حوالي 50%، مثال طحين الصويا) إلى 30-40% وتُضمَّن المواد

المضافة (NaCl)، الدارئات، المركبات العبيرية، والأصبغة). تضاف المواد العبيرية في الدهن كحامل، عند الضرورة، بعد خطوة البثق extrusion لتعويض فقدان العبير. يُلقّم المزيج البروتينـــي في القاذف/الباثق (جسم اسطوانـــي أو مخروطي مضبوط بالإستتباب الحراري، يحتوي لولب مصقول دوّار ذو ميلان متناقص تدريجياً) الذي يُسخَّن إلى 120-180°م فينشئ ضغط 40-30 بار. يُستحال المزيج ضمن هذه الشروط إلى حالة بلاستيكية ولزجة تكون فيها المواد الصلبة مبعثرة في البروتين المائع. تحصل إماهة البروتين بعد عدم الطيّ الجزئي للجزيئات الكروية ومطّ وإعادة ترتيب السرائد البروتينية على طول اتجاه نقل الكتلة.

تتأثّر العملية بمعدّل الدوران وشكل اللولب وبالانتقال الحراري ولزوجة المادة المقذوفة/المبثوقة وزمن بقائها في القاذف/الباثق extruder. وحالما تخرج المادة المائعة من القاذف، يتبخّر الماء تاركاً خلفه فجوات في سرائد البروتين المتفرّعة. تُعدّ عملية البثق/القذف اقتصادية أكثر من عملية الغزل. لكنها، تُعطي جسيمات مشابهة لليف أكثر من كونها ألياف معروفة جيداً. وإنّ عدد كبير وضروب كثيرة من القواذف/البواثق extruders في التشغيل الآن. ومثل باقي عمليات تصنيع الغذاء ثمّة نزعة باتجاه تطوير واستخدام الطهي بعملية البثق/القذف بالحرارة العالية/والزمن القصير.

References 5.1 المراجع

Aeschbach, R., Amado, R., Neukom, H.: Formation of dityrosine cross-links in proteins by oxidation of tyrosine residues. Biochim. Biophys. Acta *439*, 292 (1976)

Arai, S., Yamashita, M., Fujimaki, M.: Nutritional improvement of food proteins by means of the plastein reaction and its novel modification. Adv. Exp. Med. Biol. *105*, 663 (1978)

Aso, K., Yamashita, M., Arai, S., Suzuki, J., Fujimaki, M.: Specificity for incorporation of α-amino acid esters during the plastein reaction by papain. J. Agric. Food Chem. *25*, 1138 (1977)

Belitz, H.-D., Wieser, H.: Zur Konfigurationsabhängigkeit des süßen oder bitteren Geschmacks von Aminosäuren und Peptiden. Z. Lebensm. Unters. Forsch. *160*, 251 (1976)

Biochemistry, 5th edition, Berg, J.M., Tymoczko, J.L., Stryer, L., W.H. Freeman and Company, New York, 2002

Bodanszky, M.: Peptide Chemistry. Springer-Verlag: Berlin, 1988

Boggs, R.W.: Bioavailability of acetylated derivatives of methionine, threonine and lysine. Adv. Exp. Med. Biol. *105*, 571 (1978)

Bosin, T.R., Krogh, S., Mais, D.: Identification and quantitation of 1,2,3,4-Tetrahydro-β-carboline-3-carboxylic acid and 1-methyl-1,2,3,4-tetrahydro-β-carboline-3-carboxylic acid in beer and wine. J. Agric. Food Chem. *34*, 843 (1986)

Bott, R.R., Davies, D.R.: Pepstatin binding to *Rhizopus chinensis* aspartyl proteinase. In: Peptides: Structure and function (Eds.: Hruby, V.J., Rich, D.H.), p. 531. Pierce Chemical Co.: Rockford, Ill. 1983

Brückner, H., Päzold, R.: Sind D-Aminosäuren gute molekulare Marker in Lebensmitteln? Pro und Kontra. Lebensmittelchemie *60*, 141 (2006)

Chen, C., Pearson, A.M., Gray, J.I.: Meat Mutagens. Adv. Food Nutr. Res. *34*, 387, (1990)

Cherry, J.P. (Ed.): Protein functionality in foods. ACS Symposium Series 147, American Chemical Society: Washington, D.C. 1981

Creighton, T.E.: Proteins: structures and molecular properties. W.H. Freeman and Co.: New York. 1983

Croft, L.R.: Introduction to protein sequence analysis, 2nd edn., John Wiley and Sons, Inc.: Chichester. 1980

Dagleish, D.G.: Adsorptions of protein and the stability of emulsions. Trends Food Sci. Technol. *8*, 1 (1997)

Dickinson, E.: Towards more natural emulsifiers. Trends Food Sci. Technol. *4*, 330 (1993)

Einsele, A.: Biomass from higher n-alkanes. In: Biotechnology (Eds.: Rehm, H.-J., Reed, G.), Vol. 3, p. 43, Verlag Chemie: Weinheim. 1983

Faust, U., Präve. P.: Biomass from methane and methanol. In: Biotechnology (Eds.: Rehm, H.-J., Reed, G.), Vol. 3, p. 83, Verlag Chemie: Weinheim. 1983

Felton, J.S., Pais, P., Salmon, C.P., Knize, M.G.: Chemical analysis and significance of heterocyclic aromatic amines. Z. Lebensm. Unters. Forsch. A *207*, 434 (1998)

Finot, P.-A., Mottu, F., Bujard, E., Mauron, J.: N-substituted lysines as sources of lysine in nutrition. Adv. Exp. Med. Biol. *105*, 549 (1978)

Friedman, M., Granvogl, M., Schieberle, P.: Thermally generated 3-aminopropionamide as a transient intermediate in the formation of acrylamide. J. Agric. Food Chem. *54*, 5933-6938 (2006)

Galembeck, F., Ryan, D.S., Whitaker, J.R., Feeney, R.E.: Reactions of proteins with formaldehyde in the presence and absence of sodium borohydride. J. Agric. Food Chem. *25*, 238 (1977)

Mauron, J.: Ernährungsphysiologische Beurteilung bearbeiteter Eiweißstoffe. Dtsch. Lebensm. Rundsch. *71*, 27 (1975)

Mazur, R.H., Goldkamp, A.H., James, P.A., Schlatter, J.M.: Structure-taste relationships of aspartic acid amides. J. Med. Chem. *13*, 1217 (1970)

Mazur, R.H., Reuter, J.A., Swiatek, K.A., Schlatter, J.M.: Synthetic sweetener. 3. Aspartyl dipeptide esters from L- and D-alkylglycines. J. Med. Chem. *16*, 1284 (1973)

Meister, A.: Biochemistry of the amino acid. 2nd edn., Vol. I, Academic Press: New York-London. 1965

Morrissay, P.A., Mulvihill, D.M., O'Neill, E.M.: Functional properties of muscle proteins. In: Development in Food Proteins – 5; (Ed.: Hudson, B.J.F.), p. 195, Elsevier Applied Science: London, 1987

Mottram, D.S., Wedzicha, B.L., Dodson, A.T.: Acrylamide is formed in the Maillard reaction. Nature 419, 448 (2002)

Nagao, M., Yahagi, T., Kawachi, T., Seino, Y., Honda, M., Matsukura, N., Sugimura, T., Wakabayashi, K., Tsuji, K., Kosuge, T.: Mutagens in foods, and especially pyrolysis products of protein. Dev. Toxicol. Environ. Sci. 2nd (Prog. Genet. Toxicol.), p. 259 (1977)

Nakai, S., Modler, H.W.: Food proteins. Properties and characterization. Verlag Chemie, Weinheim, 1996

Oura, E.: Biomass from carbohydrates. In: Biotechnology (Eds.: Rehm, H.-J., Reed, G.), Vol. 3, p. 3, Verlag Chemie: Weinheim, 1983

Pence, J.W., Mohammad, A., Mecham, D.K.: Heat denaturation of gluten. Cereal Chem. *30*, 115 (1953)

Pennington, S.R., Wilkins, M.R., Hochstrasser, D.F., Dunn, M.J.: Proteome analysis: from protein characterization to biological function. Trends in Cell Biology 7, 168 (1997)

Perutz, M.F.: Proteins and nucleic acids. Elsevier Publ. Co.: Amsterdam. 1962

Phillips, E.G., Whitehead, D.M., Kinsella, J.: Structure-function properties of food proteins. Academic Press, London, 1994

Poindexter, E.H., Jr., Carpenter, R.D.: Isolation of harmane and norharmane from cigarette smoke. Chem. Ind. *1962*, 176

Puigserver, A.J., Sen, L.C., Clifford, A.J., Feeney, R.E., Whitaker, J.R.: A method for improving the nutritional value of food proteins: Covalent attachment of amino acids. Adv. Exp. Med. Biol. *105*, 587 (1978)

Repley, J.A., Careri, G.: Protein hydration and function. Adv. Protein Chem. *41*, 38 (1991)

Richmond, A.: Phototrophic microalgae. In: Biotechnology (Eds.: Rehm, H.-J., Reed G.). Vol. 3. p. 109, Verlag Chemie: Weinheim. 1983

Schmitz, M.: Möglichkeiten und Grenzen der Homoarginin-Markierungsmethode zur Messung der Proteinverdaulichkeit beim Schwein. Dissertation, Universität Kiel. 1988

Schulz, G.E., Schirmer, R.H.: Principle of protein structure. Springer-Verlag: Berlin-Heidelberg. 1979

Schwenke, K.D.: Beeinflussung funktioneller Eigenschaften von Proteinen durch chemische Modifizierung. Nahrung *22*, 101 (1978)

Seki, T., Kawasaki, Y., Tamura, M., Tada. M., Okai, H.: Further study on the salty peptide ornithyl-β-alanine. Some effects of pH and additive ions on saltiness. J. Agric. Food Chem. *38*, 25 (1990)

Glazer, A.N.: The chemical modification of proteins by group-specific and site-specific reagents. In: The proteins (Eds.: Neurath, H., Hill, R.L., Boeder, C.-L.), 3rd edn., Vol. II, p. 1, Academic Press: New York-London. 1976

Grant, D.R.: The modification of wheat flour proteins with succinic anhydride. Cereal Chem. *50* 417 (1973)

Gross, E., Morell, J.L.: Structure of nisin. J. Am. Chem. Soc. *93*, 4634 (1971)

Herderich, M., Gutsche, B.: Tryptophan-derived bioactive compounds in food. Food Rev. Int. *13*, 103 (1997)

Hudson, B.J.F. (Ed.): Developments in food proteins-1. Applied Science Publ.: London. 1982

Ikenaka, T., Odani, S., Koide, T: Chemical structure and inhibitory activities of soybean proteinase inhibitors. Bayer-Symposium V "Proteinase inhibitors", p. 325, Springer-Verlag: Berlin-Heidelberg. 1974

Jägerstad, M., Skog, K., Arvidson, P., Solyakov, A.: Chemistry, formation and occurrence of genotoxic heterocyclic amines identified in model systems and cooked foods. Z. Lebensm. Unters. Forsch A *207*, 419 (1998)

Kasai, H., Yamaizumi, Z., Shiomi, T., Yokoyama, S., Miyazawa, T., Wakabayashi, K., Nagao, M., Sugimura, T., Nishimura, S.: Structure of a potent mutagen isolated from fried beef. Chem. Lett. *1981*, 485

Kasai, H., Yamaizumi, Z., Wakabayashi, K., Nagao, M., Sugimura, T., Yokoyama, S., Miyazawa, T., Spingarn, N.E., Weisberger, J.H., Nishimura, S.: Potent novel mutagens produced by broiling fish under normal conditions. Proc. Jpn. Acad. Ser. B56, 278 (1980)

Kessler, H.G.: Lebensmittel- und Bioverfahrenstechnik; Molkereitechnologie. 3rd edn., Verlag A. Kessler: Freising, 1988

Kinsella, J.E.: Functional properties of proteins in foods: A survey. Crit. Rev. Food Sci. Nutr. *7*, 219 (1976)

Kinsella, J.E.: Texturized proteins: Fabrication, flavoring, and nutrition. Crit. Rev. Food Sci. Nutr. *10*, 147 (1978)

Kleemann. A., Leuchtenberger, W., Hoppe, B., Tanner. H.: Amino acids. In: Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry, 5th Edition, Volume A2, p. 57, Verlag VCA. Weinheim, 1986

Klostermeier, H., et al.: Proteins. In: Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry, 5th Edition, Volume A22, p. 289, Verlag VCH, Weinheim, 1993

Kostka, V. (Ed.): Aspartic proteinases and their inhibitors. Walter de Gruyter: Berlin. 1985

Lásztity, R.: Rheologische Eigenschaften von Weizenkleber und ihre Beziehungen zu molekularen Parametern. Nahrung *19*, 749 (1975)

Lottspeich, F., Henschen, A., Hupe, K.-P. (Eds.): High performance liquid chromatography in protein and peptide chemistry. Walter de Gruyter: Berlin. 1981

Lübke, K., Schröder, E., Kloss, G.: Chemie und Biochemie der Aminosäuren, Peptide und Proteine. Georg Thieme Verlag: Stuttgart. 1975

Masters, P.M., Friedman, M.: Racemization of amino acids in alkali-treated food proteins. J. Agric. Food Chem. *27*, 507 (1979)

Whitaker, J.R., Fujimaki, M. (Eds.): Chemical deterioration of proteins, ACS Symposium Series 123, American Chemical Society: Washington D.C. 1980

Wieser, H., Belitz, H.-D.: Zusammenhänge zwischen Struktur und Bittergeschmack bei Aminosäuren und Peptiden. I. Aminosäuren und verwandte Verbindungen. Z. Lebensm. Unters. Forsch. *159*, 65 (1975)

Wieser, H., Belitz, H.-D.: Zusammenhänge zwischen Struktur und Bittergeschmack bei Aminosäuren und Peptiden. II. Peptide und Peptidderivate. Z. Lebensm. Unters. Forsch. *160*, 383 (1976)

Wieser, H., Jugel, H., Belitz, H.-D.: Zusammenhänge zwischen Struktur und Süßgeschmack bei Aminosäuren. Z. Lebensm. Unters. Forsch. *164*, 277 (1977)

Wild, D., Kerdar, R.S.: The inherent genotoxic potency of food mutagens and other heterocyclic and carboxylic aromatic amines and corresponding azides. Z. Lebensm. Unters. Forsch. A *207*, 428 (1998)

Wittmann-Liebold, B., Salnikow, J., Erdmann, V.A. (Eds.): Advanced Methods in Protein Microsequence Analysis. Springer-Verlag: Berlin. 1986

Yamashita, M., Arai, S., Fujimaki, M.: A lowphenylalanine, high-tyrosine plastein as an acceptable dietetic food. J. Food Sci. *41*, 1029 (1976)

Yamashita, M., Arai, S., Amano, Y., Fujimaki, M.: A novel one-step process for enzymatic incorporation of amino acids into proteins: Application to soy protein and flour for enhancing their methionine levels. Agric. Biol. Chem. *43*, 1065 (1979)

Yamashita, M., Arai, S., Tsai, S.-J., Fujimaki, M.: Plastein reaction as a method for enhancing the sulfur-containing amino acid level of soybean protein. J. Agric. Food Chem. *19*, 1151 (1971)

Yamashita, M., Arai, S., Kokubo, S., Aso, K., Fujimaki, M.: Synthesis and characterization of a glutamic acid enriched plastein with greater solubility. J. Agric. Food Chem. *23*, 27 (1975)

Yoshikawa, M., Tamaki, M., Sugimoto, E., Chiba, H.: Effect of dephosphorylation on the self-association and the precipitation of β-Casein. Agric. Biol. Chem. *38*, 2051 (1974)

Severin, Th., Ledl, F.: Thermische Zersetzung von Cystein in Tributyrin. Chem. Mikrobiol. Technol. Lebensm. *1*, 135 (1972)

Shinoda, I., Tada, M., Okai, H.: A new salty peptide, ornithyl-β-alanine hydrochloride. Pept. Chem. 21st. Proceeding of the Symposium on Peptide Chemistry 1983, p. 43 (1984)

Soda, K., Tanaka, H., Esaki, N.: Amino acids. In: Biotechnology (Eds.: Rehm, H.-J. Reed. G.). Vol. 3, p. 479, Verlag Chemie: Weinheim. 1983

Stadler, R.H., Robert, F., Riediker, S., Varga, N., Davidek, T., Devaud, S., Goldmann, T., Hau, J., Blank I.: In-depth mechanistic study on the formation of acrylamide and other vinylogous compounds in the Maillard reaction. J. Agric. Food Chem. *52*, 5550 (2004)

Sternberg, M., Kim, C.Y.: Lysinoalanine formation in protein food ingredients. Adv. Exp. Med. Biol. *86B*, 73 (1977)

Sugimura, T., Kawachi, T., Nagao, M., Yahagi, T., Seino, Y., Okamoto, T., Shudo, K., Kosuge, T., Tsuji, K. et al.: Mutagenic principle(s) in tryptophan and phenylalanine pyrolysis products. Proc. Jpn. Acad. *33*, 58 (1977)

Sulser, H.: Die Extraktstoffe des Fleisches. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH: Stuttgart. 1978

Traub, W., Piez, K.A.: The chemistry and structure of collagen. Adv. Protein Chem. *25*, 267 (1971)

Treleano, R., Belitz, H.-D., Jugel, H., Wieser, H.: Beziehungen zwischen Struktur und Geschmack bei Aminosäuren mit cyclischen Seitenketten. Z. Lebensm. Unters. Forsch. *167*, 320 (1978)

Tschesche, H. (Ed.): Modern Methods in Protein Chemistry, Vol. 2, Walter de Gruyter: Berlin, 1985

Voutsinas, L.P., Nakai, S.: Covalent binding of methionine and tryptophan to soy protein. J. Food Sci. *44*, 1205 (1979)

Walton, A.G.: Polypeptides and protein structure, Elsevier North Holland, Inc., New York-Oxford. 1981

Watanabe, M., Arai, S.: The plastein reaction and its applications. In: Developments in Food Proteins – 6; (Ed.: Hudson, B.J.F.), p. 179, Elsevier Applied Science: London. 1988

2. الإنزيمات Enzymes

1.2 تمهيد Foreword

الإنزيمات بروتينات ذات نشاط تحفيزي قوي. إنها تُخلّق بوساطة الخلايا البيولوجية في كل الكائنات الحيّة، وهي مُكتنفة في التفاعلات الكيميائية المتعلّقة بالاستقلاب. لهذا، تجري التفاعلات المحفّزة بالإنزيم أيضاً في الأغذية الكثيرة فتُحسِّن جودة الغذاء أو تُخلّ بها. ويتّصل بهذه الظاهرة إنضاج الفاكهة والخضار، وتعتيق اللحم ومنتجات الألبان، وخطوات التحضير المُكتنفة في صُنع العجين من دقيق القمح أو الجاودار وإنتاج المشروبات الكحولية بوساطة تكنولوجيا التخمير.

إنّ إزالة نشاط الإنزيم أو تبدّله في نماذج توزُّع الإنزيمات في الجسيمات الخلوية الفرعية للنسيج تحدُث أثناء تخزين الغذاء أو معاملته حرارياً. وبما أنّه يمكن كشف مثل هذه التبدلات سريعاً بالوسائل التحليلية، فعادةً ما تخدم الإنزيمات كمُشعرات ملائمة لتأكيد مثل هذه المعاملة للغذاء. والأمثلة هي كشف بسترة الحليب والبيرة والعسل والتفريق بين اللحم الطازج والمُجمَّد أو السمك.

تُعدّ خواص الإنزيمات ذات أهمية لكيميائي الأغذية لأن الإنزيمات تتوافر بأعداد متزايدة من أجل التحليل الإنزيمي للغذاء أو من أجل استعمالها في تصنيع الأغذية على المستوى الصناعي. وإنّ الأمثلة على كل من المنظرين واستخدامهما مُقدَّم في هذا الفصل في المقطع 4.6.2 حول تحليل الغذاء والمقطع 7.2، الذي يغطّي تصنيع الغذاء.

تقتصر التفاصيل حول الإنزيمات التـــي تقوم بدور في علم الغذاء، في هذا الفصل، فقط على خواص الإنزيم القادرة على تقديم رؤية لبناء أو وظيفية الإنزيمات أو التـــي تساهم في فهم استخدام الإنزيم في تحليل الغذاء أو تصنيعه وتخزينه.

2.2 الملاحظات العامة، العزل والتسمية General Remarks, Isolation and Nomenclature

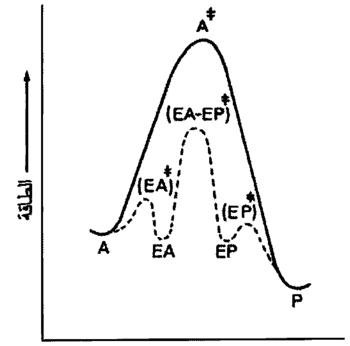
1.2.2 التحفيز Catalysis

دعنا نتأمّل تحفيز تفاعل مطلق للطاقة:

$$A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} P \qquad (1.2)$$

في حالة الوجود الأكثر تواتراً التـــي لا يسير فيها التفاعل عفوياً، يُعدّ المتفاعل A شبه مستقر، لأن طاقة التنشيط، E_A، المطلوبة للوصول إلى الحالة الانتقالية النشطة التـــي تتكون عندها الروابط الكيميائية أو تُشطر بغرض إعطاء الناتج P، تكون مرتفعة على نحو استثنائي (الشكل 1.2).

يُسرِّع التفاعل بإضافة حفّاز ملائم. يُحوِّل هذا الحفّاز المتفاعل A إلى نواتج وسطية (EA وEP في الشكل 1.2)، تكون الحالات الانتقالية لها في مستوى طاقتها الأخفض من الحالة الانتقالية للتفاعل غير المُحفّز ($A \neq$ في الشكل 1.2). إذ تحتوي الجزيئات من الأنواع A طاقة كافية للتوليف مع الحفّاز، وبالتالي، للوصول إلى "الحالة النشطة" ولتكوين الرابط التساهمي أو كسره، الذي يُعدّ ضرورياً لإعطاء ناتج وسطي يُطلق بعدئذٍ كناتج P مع الحفّاز الحُرّ، غير المتبدِّل. لهذا فإن ثابتـــي سرعة التفاعل، k_{+1} وk_{-1}، يزدادان في وجود الحفّاز. على كل حالٍ، لا يتغيَّر ثابت التوازن التفاعل، أي أنّ النسبة $k_{+1}/k_{-1} = K$.



الشكل 1.2: شاكلة الطاقة لتفاعل مُطلق للطاقة A ←P؛ ـــــ بدون و- - - مع الحفّاز E

إنّ مستويات طاقة التنشيط لتفاعلات عديدة والنقص المناسب في مستويات الطاقة هذه في وجود الحفّازات الكيميائية أو الإنزيمية مقدمة في (الجدول 1.2). وإنّ سرعات تفاعلها موجودة أيضاً. وعلى النقيض من التفاعلين 1 و2 (الجدول 1.2) اللذين يسيران بسرعتين قابلتين للقياس وحتـــى في غياب الحفّازات، فإنّ تفاعلات الحلمهة 2، 3 و4 تحدُث فقط في وجود البروتونات كحفّازات. على كل حال، تزداد كل سرعات التفاعل الملاحظة في حالة الحفّازات غير العضوية inorganic بمقدار عامل factor ذي رُتّب orders عديدة على الأقل من مداها عند وجود الإنزيمات الملائمة. وبسبب النشاط القوي للإنزيمات، فإن وجودها بمستويات من 10^{-8} إلى 10^{-6} مول/ل يُعدّ كافياً للتجارب في *المختبر*. وعلى كل حال، فإنّ تراكيز الإنزيمات الموجودة في الخلايا الحيّة عادةً ما تكون أكبر على نحو أُسّي.

الجدول 1.2: أمثلة عن نشاط الحفّاز

التفاعل	الحفّاز	طاقة التنشيط (kJ · mol^{-1})	k_{rel}(25 °C)
1. $H_2O_2 \rightarrow H_2O + 1/2\ O_2$	Absent	75	1.0
	$I^{\ominus}$	56.5	$\sim 2.1 \cdot 10^3$
	Catalase	26.8	$\sim 3.5 \cdot 10^8$
2. Casein+n H_2O →	$H^{\oplus}$	86	1.0
(n+1) Peptides	Trypsin	50	$\sim 2.1 \cdot 10^6$
3. Ethylbutyrate	$H^{\oplus}$	55	1.0
+H_2O → butyric acid+ethanol	Lipase	17.6	$\sim 4.2 \cdot 10^6$
4. Saccharose + H_2O →	$H^{\oplus}$	107	1.0
Glucose+Fructose	Invertase	46	$\sim 5.6 \cdot 10^{10}$
5. Linoleic acid	Absent	150–270	1.0
+O_2 → Linoleic acid	Cu^{2+}	30–50	$\sim 10^2$
hydroperoxide	Lipoxygenase	16.7	$\sim 10^7$

2.2.2 النوعية Specificity

إضافة إلى قابلية الإنزيم لزيادة سرعات التفاعل على نحو ملموس، ثمّة خاصية فريدة للإنزيم متعلّقة بنوعيته الكبيرة تجاه المركب المُراد تحويله (نوعية الركازة) وتجاه نمط التفاعل المُراد تحفيزه (نوعية التفاعل).

تتأثّر أنشطة الإنزيمات المختلفة تفارغياً allosteric (قارن 3.1.5.2) بالمُنظّمات أو المتأثّرات النوعية، وبالتالي، تُبدي أنشطة مثل هذه الإنزيمات نوعيةً تنظيميةً إضافية.

1.2.2.2 نوعية الركازة Substrate Specificity

تُظهر نوعية الركازة للإنزيمات الفروقات التالية. يُعدّ وجود مجموعة وظيفية مُميَّزة في الركازة المطلب المسبق الوحيد لبعض الإنزيمات، مثل بعض إنزيمات الهيدرولاز. ويتمثّل هذا عبر إنزيمات اللّيباز غير النوعية (قارن الجدول 21.3) أو إنزيمات الببتيداز (قارن 1.2.5.4.1) التـــي تعمل عموماً على رابط تساهمي إستري أو ببتيدي.

توجد النوعية الأكثر تحديداً في إنزيمات أخرى، تطلّب أنشطتها أن يحتوي جزيء الركازة على ملمحاً بنيوياً مُميَّزاً إضافة إلى المجموعة الوظيفية التفاعلية، الأمثلة هي إنزيما البروتيناز التريبسين والكيموتريبسين اللذان يشطران فقط روابط الإستر أو الببتيد ذات مجموعة الكربونيل المشتقة من ثمالات الليزيل أو الأرجنيل (تريبسين) أو التيروزيل، والفينيل آلانين أو التريبتوفانيل (كيموتريبسين). وإن الكثير من الإنزيمات تُنشِّط ركازة مفردة فقط أو تُحَفِّز تفضيلياً تَحوُّل ركازة واحدة بينما تُحوَّل الركازات الأخرى إلى منتجات بسرعة تفاعل أقلّ (قارن الأمثلة في الجدول 2.2 و24.3). وفي الحالات الأخيرة يُعدّ التقويم المُعوَّل عليه للنوعية ممكناً فقط عند توفّر الإنزيم بالشكل النقي، أي عندما تُزال كل الإنزيمات المرافقة، كشوائب، على نحو كامل.

الجدول 2.2: نوعية الركازة لألفا غلوكوزيداز α-glucosidase البقول

الركازة	النشاط النسبي (%)	الركازة	النشاط النسبي (%)
مالتوز	100	سللوبيوز	0
إيزومالتوز	4.0	سكاروز	0
مالتوتريزوز	41.5	فينيل-α-غلوكوزيد	3.1
بانوز	3.5		
أميلوز	30.9	فينيل-α-مالتوزيد	29.7
أميلوبكتين	4.4		

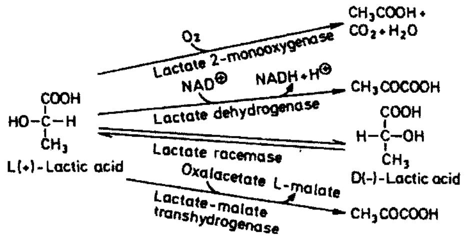
تُعدّ نوعية الركازة الإنزيمية تجاه المتصاوغات الفراغية/الزمراء الفراغيين stereoisomers ملحوظة جداً. فعند وجود مركز لا تناظر مرآتـــي في الركازة بالإضافة إلى المجموعة المُراد تنشيطها، فإن مُصاوغ مرآتـــي enantiomer واحد فقط سوف يُحوَّل إلى ناتج. المثال الآخر هو النوعية تجاه الزميرين/المتصاوغين الفراغيين ثنائيّي التجسيم، مثال، للزميرين/المتصاوغين الهندسيين المقرون cis والمفروق trans.

تُعدّ الإنزيمات ذات النوعية الكبيرة هامةً خصوصاً من أجل التحليل الإنزيمي للغذاء. إذ يمكن استخدامها من أجل التحليل الانتقائي لمقوِّمات الغذاء الفردية، وبالتالي تجنُّب تقنيات الفَصل المستهلكة للوقت المطلوبة للتحليل الكيميائي، والتـــي ينتج عنها الفقدان.

2.2.2.2 نوعية التفاعل Reaction Specificity

تُنشّط الركازة نوعياً بوساطة الإنزيم بحيث يحدث تفاعل واحد فقط من بين العديد من التفاعلات المُتاحة بالدينمية الحرارية thermodynamically. ويُوضَّح هذا بالمثال التالي: يُميَّز حمض اللاكتيك المياسِر L(+)-lactic acid كركازة بوساطة أربع إنزيمات، كما يظهر في (الشكل 2.2) رغم أنّ الأكسيجيناز الأحادية للاكتات-2 lactate-2-monooxygenase فقط، تنـــزع كربوكسيل الحمض تأكسدياً إلى حمض الأسيتيك. أمّا نازعة هيدروجين اللاكتات lactate dehydrogenase وناقلة هيدروجين اللاكتات إلى المالات lactate–malate transhydrogenase فيكوِّنان ناتج تفاعلٍ مشترك، هو البيروفات، ولكن عبر طريقين تفاعليين مختلفين (الشكل 2.2). و قد يقترح هذا أنه ينبغي وَصف نوعية التفاعل تجاه الركائز المختلفة، مثل الـــ NAD^+ أو

الأوكسال أسيتات. ولكن ليست هذه هي الحالة، لأن التبدّل في الركائز يوقف التفاعل. ومن الواضح أنّ نوعية التفاعل الإنزيمي ونوعية الركازة يُحَدَّدان مسبقاً عبر بنية الجزء البروتينـــي من الإنزيم وخواصه الكيميائية.



الشكل 2.2: أمثلة عن نوعية التفاعل لبعض الإنزيمات.

يتفاعل راسيماز اللاكتات فقط، من الإنزيمات الأربعة المذكورة، مع أحد المصاوغين المرآتيين enantiomers لحمض اللاكتيك، مُعطياً مزيجاً راسيميّاً. لهذا تُعدّ نوعية التفاعل الإنزيمي أساساً لتصنيف الإنزيم وتسميته أكثر من نوعية الركازة (قارن 6.2.2).

3.2.2 البنية Structure

تُعدّ الإنزيمات بروتينات كرويةً ذات جسيمات بأحجام مختلفة جداً (قارن الجدول 26.1). وكما مُهِّد في المقطع 2.4.1، تُحدَّد بنية البروتين عبر تتاليات حموضها الأمينية وعبر هيئتها، الثانوية والثلاثية، المشتقة من هذا التتالي. وعادةً ما تتكوّن الجزيئات الإنزيمية الأكبر من سلسلتـــي ببتيد أو أكثر (وحيدات أو قُسيمات أولية/طليعية، قارن الجدول 26.1) مُرتَّبة في بنية رباعية نوعية (قارن 3.2.4.1). ولسوف يبدي المقطع 2.4.1 أنّ الشكل الثلاثي الأبعاد لجزيء الإنزيم مسؤول فعلياً عن نوعيته ودوره الفاعل كحفّاز. ومن جهة ثانية، فإنّ الطبيعة البروتينية للإنزيم تُحَدِّد نشاطه في مجال pH ضيِّق نسبياً (قارن 3.5.2 من أجل الباهاء المُثلى) وإنّ المعاملة بالتسخين تؤدي إلى فقدان نشاط الإنزيم سريعاً عبر التمسيخ (قارن 4.2.4.1 و4.4.5.2).

بعض الإنزيمات هي معقدات مكوّنة من جزء بروتينـــي مرتبط بإحكام مع مكوِّن غير بروتينـــي مُكتنف في التحفيز، مثال، المجموعة "البديلة" (قارن 2.3.2). وتتطلّب أنشطة الإنزيمات الأخرى وجود ركيزة مشتركة cosubstrate التـــي ترتبط بالجزء البروتينـــي على نحو عكوس (قارن 1.3.2).

4.2.2 العزل والتنقية Isolation and Purification

تتَّضح معظم خواص الإنزيم على نحو معوليّ فقط مع الإنزيمات النقيّة. وكما هو ملاحظ في عزل الإنزيم، فإنّ المتطلبات المسبقة لعزل الإنزيم النقي هي طرق فصل كيميائية انتقائية للبروتين تجري عند درجات الحرارة 0-4°م لأن الإنزيمات غير ثابتة عادةً عند درجات الحرارة الأعلى.

تفتت النسيج والاستخلاص Tissue Disintegration and Extraction. يتطلب تفتت النسيج البيولوجي ومجانسته احتياطات نوعية: فينبغي تصميم الإجراءات لتمزيق معظم الخلايا بغرض إطلاق محتوياتها بحيث تُتاح للاستخلاص. وعادةً ما يُجانس النسيج في وجود دارئة buffer استخلاص تحتوي عادةً مُكوِّن لحماية الإنزيمات من الأكسدة ومن آثار الأيونات الفلزية الثقيلة. تُصادف الصعوبة خصوصاً أثناء عزل الإنزيمات المرتبطة على نحو متماسك بالأغشية غير الذوابة سريعاً. وقد يساعد وجود الـــ tensides في عزل مثل هذه الإنزيمات. وكقاعدة، ينبغي مجانسة مقادير ضخمة من النسيج لأن محتوى الإنزيم قليل بالنسبة للبروتين الكلي المعزول وعادةً ما يقلّ أكثر عبر التنقية الإضافية للإنزيم الخام المعزول (قارن المثال في الجدول 3.2).

تنقية الإنزيم Enzyme Purification. تُعدّ إزالة الشوائب، عبر عملية تدريجية، الأسلوب الرئيس الضروري في تنقية الإنزيم.

وكخطوة أولى، عادةً ما يُستخدم الترسيب التجزيئي، مثال، بوساطة التشبُّع بسلفات الأمونيوم، أو يجري تجزيء البروتينات المُستخلصة عبر الوزن الجزيئي، مثال، الاستشراب بعمود الهلام. تُجمَع الأجزاء التـــي تحتوي النشاط الإنزيمي المرغوب وتُنقّى على نحو إضافي، مثال، عبر الاستشراب chromatography المُبادل للأيون. وتتوافر خيارات إضافية أيضاً، مثل الأشكال المتنوعة للرحلان الكهربـــي electrophoresis التحضيري، مثال، الرحلان الكهربائي للقرص الهلامي أو البَأر المتساوي التكهرب isoelectric focusing. ويمكن اختصار عملية التنقية على نحو ملموس باستخدام استشراب العمود ذي الإلفة affinity. ففي هذه الحالة، يُحْشَى العمود بالطور المستقر (الثابت) الذي تُلصق به الركيزة أو مُثبِّط نوعي للإنزيم. ومن ثم يُربط الإنزيم انتقائياً وعلى نحو عكوس، وبالتالي يُؤجِّل شطفه على نقيض البروتينات الخاملة الأخرى.

الجدول 3.2: عزل الغليكوزيدات من البقول (الفاصولياء نوع Phaseolus vidissimus)

خطوة العزل	البروتين (ملغ)	α–غلوكوزيداز			
		النشاط (µcat)	النشاط النوعي (µcat/mg)	الإغناء (–ضعف)	الناتج (%)
1. الاستخلاص بـــ 0.01 مول/ل دارئة الأسيتات ذات الباهاء 5.3					
2. التشبُّع إلى 90% بسلفات الأمونيوم متبوعاً بالتذويب في دارئة الخطوة 1	44,200	3840	0.087	1	100
3. الترسيب بالغليكول بولي إيثيلين (20%). ثم إذابة الرسابة في 0.025 مول/ل دارئة Tris–HCl ذات الباهاء 7.4	6710	3590	0.47	5.4	93
4. الاستشراب على عمود السللوز-DEAE، مبادل أنيون	1980	1650	0.83	9.5	43
5. الاستشراب على Sp-Sephadex C–50، مبادل كاتيون	130	845	6.5	75	22
6. البَار التحضيري متساوي التكهرب	30	565	18.8	216	15

ضبط النقاوة Control of Purity. كانت الإزالة الكاملة للشوائب البروتينية تُعزَّز سابقاً ببلورة الإنزيم. هذه "البرهان" للنقاوة قد يكون مضجراً ومعرّضاً للانتقاد. تستخدم اليوم، على نحو أولي، طرق الرحلان الكهربـــي ذات النجاعة الكبيرة في الفصل، أو الاستشراب السائل الرفيع الإنجاز HPLC.

يُعدّ سلوك الإنزيم أثناء الفصل الاستشرابـــي تأكيداً إضافياً على النقاوة. ويمتاز الإنزيم النقي بذروة/قمّة شطف elution متناظرة تكون فيها أماكن امتصاص البروتين ونشاط الإنزيم متطابقة ويظلّ النشاط النوعي (مُعبَّراً عنه بالوحدات في مقدار من البروتين) غير متبدِّل أثناء إعادة الشطف.

تُسجَّل نشاطاتُ الإنزيم أثناء عملية التنقية كما هو ملاحظ في (الجدول 3.2). وهي تقدّم معطيات تُبدي مدى إنجاز التنقية بعد كلّ خطوة فصل وتُظهر الإنزيم الناتج. يُوضِّح مثل هذا الجمع للمعطيات سريعاً، خطوات الفصل غير المرغوبة المترابطة مع فقدان النشاط ويقترح التحويرات أو التعديل للخطوات الأخرى.

5.2.2 الأشكال العديدة للإنزيمات Multiple Forms of Enzymes

إنّ عمليات الفصل الاستشرابية أو بالرحلان الكهربـــي لإنزيم يُنتج أحياناً فصل الإنزيم إلى "نظائر الإنزيم isoenzymes"، أي أشكال الإنزيم التـــي تُحفز نفس التفاعل رغم اختلافها في بناها البروتينية. وإنّ وجود الأشكال العديدة للإنزيم هو نتيجة لما يلي:

آ. إنّ الأحياز compartments المختلفة للخلية تُنتج إنزيمات مستقلّة وراثياً لها نفس الركيزة ونوعية التفاعل، ولكنها تختلف في بنيتها الأولية. المثال هو ناقلة أمين الغلوتامات للأُكسال أسيتات glutamate-oxalacetate transaminase في المتقدِّرات وفي هيولى النسيج العضلي، إنّها الإنزيم المُشعر المستخدم لتمييز اللحم الطازج عن المُجمَّد (قارن 2.1.10.12).

ب. يترابط تقديم القسيمات protomers مع تكوين بلمرات بأحجام مختلفة. المثال هو نازعة هيدروجين الغلوتامات glutamate dehydrogenase الموجودة في النسيج كمزيج متوازن مع الأوزان الجزيئية $M_r = 2.5 \cdot 10^5 - 10^6$.

ج. تتولّف مقدِّمات القسيمات protomers المختلفة في مقادير متباينة لتكوين الإنزيم. على سبيل المثال، تُبنـــى نازعة هيدروجين اللاكتات lactate dehydrogenase من عدد كبير من الوُحيدات مع نوعية التفاعل الموجودة في (الشكل 2.2). إنّها تتكون من خمسة أشكال (A_4، A_3B، A_2B_2، AB_3، B_4)، وكلّها مشتقّة من مُقدِّمات قسيمات اثنتين A وB.

6.2.2 التسمية Nomenclature

تبنّت لجنة التسمية Nomenclature Commitee للـــ "الإتحاد الدولي للكيمياء الحيوية والبيولوجيا الجزيئية" (IUBMB) أحكام التعديل الأخير عام 1992 من أجل التصنيف المنهجي وتسمية الإنزيمات استناداً على نوعية التفاعل. وقد صُنِّفت كل الإنزيمات في ستة أصناف رئيسة متوافقة مع طبيعة التفاعل الكيميائي المُحفِّز:

1. الإنزيمات المؤكسدة المختزلة Oxidoreductases.
2. الإنزيمات الناقلة Transferases.
3. إنزيمات الهيدرولاز Hydrolases
4. إنزيمات اللّيّاز Lyases (تشطر المجموعات C–C، C–O، C–N، وغيرها عبر الإزالة، تاركةً الروابط المضاعفة، أو على العكس مُضيفةً مجموعات إلى الروابط المضاعفة).
5. إنزيمات المصاوغة Isomerases (مُكتنفة في تحفيز المصاوغات ضمن جزيء واحد).
6. إنزيمات اللِّيغاز Ligases (مُكتنفة في التخليق البيولوجي للمركب متزامناً مع حلمهة رابط بيروفسفات "ثنائي الفسفات" في الـــ ATP أو ثلاثي فسفات مشابه).

ثم يُقسّم كل صنف فرعياً إلى أصناف فرعية (صنيفات) تشير على نحو نوعي أكثر إلى نمط التفاعل، مثال، عبر تسمية مانح الإلكترون أو تفاعل الأكسدة – الإرجاع/الاختزال أو عبر تسمية المجموعة الوظيفية المُتداوَلَة بوساطة الإنزيم الناقل transferase أو المشطورة بوساطة إنزيم هيدرولاز.

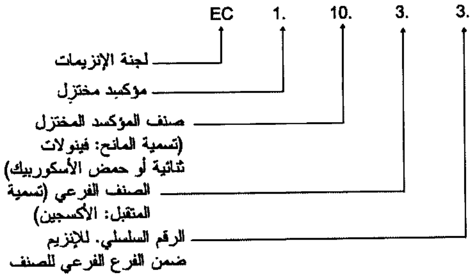
يُقسم كل صنف فرعي (صُنيف) إضافيّاً إلى فروع أخرى subsubclasses على سبيل المثال، يُشار إلى الفرع الفرعي (الصُنيف الفرعي) الإضافي للإنزيمات المؤكسدة المختزلة بتسمية المُتقبِّل acceptor الذي يتقبَّل الإلكترون من مانحه المُتصل به.

يُصنَّف كل إنزيم بتبنـــي هذا النظام. ولسوف يجري تحليل مثال عن هذا. إنّ الإنزيم أكسيداز حمض الأسكوربيك يُحفِّز التفاعل التالي:

$$\begin{gathered} \text{L}-\text{Ascorbic acid}+\tfrac{1}{2}O_2 \leftrightarrow \\ \text{L}-\text{Dehydroascorbic acid}+H_2O \end{gathered} \qquad (2.2)$$

وبالتالي، اسمه المنهجي هو أسكوربات–L-ascorbate) L): مؤكسد مختزل الأكسجين oxygen oxidoreductase، ورقمه المنهجي هو E.C. 1.1.10.3.3 (قارن الصيغة 3.2). فالأسماء المنهجية عادةً طويلة جداً. ولهذا، تُعدّ الأسماء القصيرة، المبتذلة (العادية) إلى جانب الأرقام المنهجية ملائمة لتسمية الإنزيم. ولّما كانت الإنزيمات ذات الأصل البيولوجي المختلف، تختلف عادةً

في خواصها، فإنّ مصدرها وجُزءها داخل الخلوي المستخدم في العزل، عندما يُعرف، يُحدِّد نوعياً إضافةً إلى اسم مستحضر الإنزيم؛ على سبيل المثال، "أُكسيداز الأسكوربات (E.C. 1.1.10.3.3) من الخيار". وعندما يُعرف الجُزء داخل الخلوي للأصل (سيتوبلاسمي، متقدّري أو بيروكسي peroxisomal) يُحدِّد نوعياً أيضاً.



(3.2)

ثمّة عدد من الإنزيمات الهامة لكيمياء الأغذية موصوفة في (الجدول 4.2). وإنّ رقم المقطع الذي يتناول الإنزيم مُعطىً في العمود الأخير من ذاك الجدول.

7.2.2 وحدات النشاط Activity Units

يَظْهرُ النشاط التحفيزي للإنزيمات فقط ضمن شروط نوعية، مثل الباهاء والقوة الأيونية ونمط الدارئة ووجود العوامل المشاركة cofactors ودرجة الحرارة الملائمة. لهذا، يمكن قياس معدّل/سرعة تحوُّل الركيزة أو تكوين الناتج في نظام اختبار مُصمَّم لمتابعة نشاط الإنزيم. إن تصميم النظام الدولي للوحدات (SI) هو مول بالثانية$^{-1}$ وإنّ تصميمه الموصى به هو الـــ "كاتال katal" (kat)*. وتُكوّن الوحدات العشرية بالطريقة الاعتيادية، مثال:

$$\mu kat = 10^{-6} kat = \mu mol \cdot s^{-1} \quad (4.2)$$

يُعطى تركيز النشاط الإنزيمي على النحو (μkat^{-1}) وتُشتق وحدات النشاط التالية من هذا:

آ. *النشاط التحفيزي النوعي*، أي نشاط المستحضر الإنزيمي في ما يتعلق بتركيز البروتين.

ب. *النشاط التحفيزي المولي*. ويمكن تحديده عند توفّر الإنزيم النقي ذي الوزن الجزيئي المعروف. ويُعبّر عنه كاتال في مول من الإنزيم ($katmol^{-1}$). وعندما يمتلك الإنزيم مقراً أو مركزاً فعّالاً واحداً فقط لكل جزيء، فإن النشاط التحفيزي المولي يُعادل "رقم التحوُّل" الذي يُعرَّف على أنه عدد جزيئات الركيزة المتحوِّل في كل وحدة زمنية بوساطة كلّ مقر نشيط من جزيء الإنزيم.

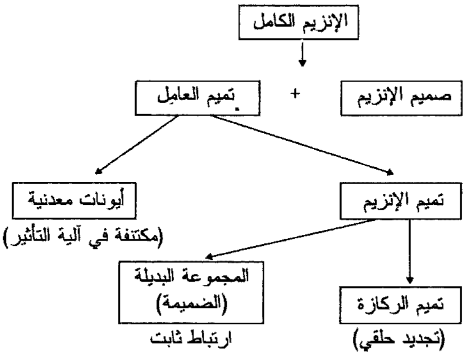
3.2 التمائم الإنزيمية Enzyme Cofactors

برهن التحليل الدقيق على أنّ إنزيمات كثيرة جداً ليست بروتينات نقيّة. فبالإضافة للبروتين، تحتوي هذه الإنزيمات أيونات معدنية و/أو جزيئات عضوية غير بروتينية خفيضة الوزن الجزيئي. ويُشار إلى هذه المقوِّمات المتغايرة غير البروتينية بالعوامل التميمة الضرورية لنشاط الإنزيم.

ووفقاً للمنهجيات (الشكل 3.2)، فإن صميم الإنزيم apoenzyme هو البروتين غير الفعّال بدون تميم العامل/العامل التميم. تنتمي الأيونات المعدنية وتمائم الإنزيمات المشاركة في النشاط الإنزيمي إلى العوامل التميمة cofactors التـــي تُقسم فرعياً إلى

* قد يستخدم التعريف القديم أيضاً في النشرات: 1 وحدة إنزيم (U) ≙ 1 مكرومول بالدقيقة$^{-1}$ ($1U \triangleq 16.67 \cdot 10^{-9} kat$).

مجموعات بديلة وتمائم الركازة cosubstrates. ترتبط المجموعة البديلة بإحكام مع الإنزيم. ولا يمكن إزالتها بوساطة الديال مثلاً، وتبقى أثناء التحفيز بالإنزيم ملتصقة بجزئ الإنزيم. وكثيراً ما تُحوِّل ركيزتان بوساطة مثل هذه الإنزيمات، ركيزة تتبعها الثانية، معيدةً المجموعة البديلة إلى حالتها الأصلية، ومن جهة ثانية، يتفاعل تميم الركازة مع إنزيمين على الأقل، أثناء الاستقلاب. إنه ينقُل الهيدروجين أو المجموعة الوظيفية إلى إنزيم آخر، وهكذا يُشار إليه "بالمستقلب النقّال" أو "ركازة وسيطة". وهو مُميَّز عن الركازة الحقيقية عبر كونه مُتجدِّداً في تفاعل لاحق. ولهذا يكون تركيز الركازات الوسطية قليلاً جداً. وعادةً ما تُستخدم مقادير كبيرة من تمائم الركازة في التحليل الغذائي بدون تجدُّد. ولسوف نتناول فقط العوامل التميمة ذات الأنشطة الإنزيمية الهامة في التحليل الإنزيمي للغذاء و/أو في تصنيع الغذاء. إنّ بعض العوامل التميمة يتعلّق بالفيتامينات الذوّابة في الماء (قارن 3.6). ونبحث في الأيونات المعدنية على نحو منفصل في المقطع 3.3.2.

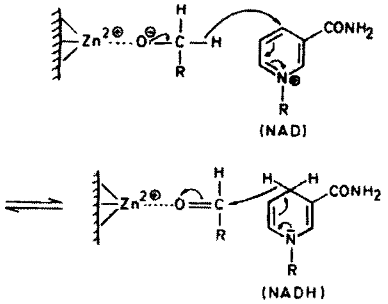


الشكل 3.2: منهجيات الإنزيمية المحتوية على العامل التميم (بحسب *Schellenberger*، 1989).

1.3.2 تمائم الركازات Cosubstrates

1.1.3.2 ثنائي نوكليوتيد الأدينين والنيكوتيناميد Nicotinamide Adenine Dinucleotide

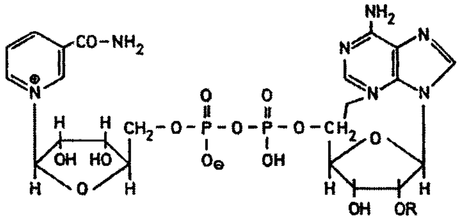
إن الإنزيمات الناقلة للهيدروجين transhydrogenases (مثال، نازعة هيدروجين اللاكتات lactate dehydrogenase ونازعة هيدروجين الكحول) تنـــزع الهيدروجين أو تُهدرج ركائزها بمساعدة ركازة البيريدين (الشكل 4.2)؛ تتقبَّل ثمالة النيكوتيناميد فيها أيون هيدريد (H^-) في الموضع 4 أو تمنحه:



(5.2)

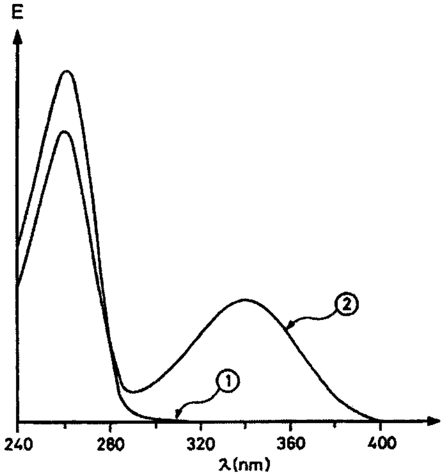
يجري التفاعل على نحو مناوع فراغياً (قارن 1.2.1.4.2)؛ وإنّ فسفات الريبوز ومجموعة $-CONH_2$ تدفع بحلقة البيريدين تلك التابعة للركازة لتُصبح مسطَّحة على سطح الإنزيم. ويُمهِّد لدور أيونات Zn^{2+} في هذا التحفيز المبين في المقطع 1.3.3.2. تختلف الإنزيمات الناقلة للهيدروجين بحسب المقر على حلقة البيريدين المكتنفة فيها أو المتاحة لنقل الهيدروجين. على سبيل المثال، تنقل الإنزيمات النازعة لهيدروجين الكحول والإنزيمات النازعة لهيدروجين اللاكتات الهيدروجين قبل الجذر R من

الجانب *A، في حين أنّ الإنزيمات الناقلة لهيدروجين الغلوتامات أو الغلوكوز تنقُل الهيدروجين قبل الـــ S من الجانب*B.



الشكل 4.2: ثنائي نوكليوتيد الأدينين والنيكوتيناميد (NAD) وفسفات ثنائي نوكليوتيد الأدينين والنيكوتيناميد (NADP)؛ R = H: NAD؛ $R = PO_3H_2$: NADP

يُميِّز الشكلان المؤكسد والمختزل لركازة البيريدين سريعاً عبر قراءات التماصّ عند طول الموجة 340 نانومتر (الشكل 5.2). لهذا، فإنّ التفاعلات الإنزيمية الصعبة القياس مباشرةً، تُقترن ما أمكن مع تفاعل مُشعر معتمد على NAD (P) (قارن 1.1.6.2) من أجل تحليل الغذاء.



الشكل 5.2: أطياف استثارة الإلكترون للـــ (1) NAD وللـــ (2) NADH.

الجدول 4.2: التصنيف المنهجي لبعض الإنزيمات ذات الأهمية في كيمياء الأغذية.

	الصنف/ وتحت الصنيف	الإنزيم	-EC رقم لجنة الإنزيم	وجوده في النص تحت العنوان
.1	*الإنزيمات المؤكسدة المختزلة*			
1.1	CH–OH كمانح			
1.1.1	مع NAD^+ أو $NADP^+$ كمتقبِّل	نازعة هيدروجين الكحول	1.1.1.1	1.6.2
		نازعة هيدروجين البوتان ديول	4.1.1.1	5.1.2.7.2
		نازعة هيدروجين للـــ 2-إيديتول-L	14.1.1.1	1.6.2
		نازعة هيدروجين اللاكتات-L	27.1.1.1	1.6.2
		نازعة هيدروجين 3-هيدروكسي أسيل- تميم الإنزيم	35.1.1.1	2.1.10.12
		نازعة هيدروجين المالات	37.1.1.1	1.6.2
		نازعة هيدروجين للـــ 1-غالاكتوز	48.1.1.1	1.6.2
		نازعة هيدروجين للـــ 1-غلوكوز-6-فسفات	49.1.1.1	2.6.1

* يُشار إلى جانبـــي حلقة البيريدين بالـــ A وB حتـــى تُحدَّد الهيئة المطلقة للمركز المرآتـــي.

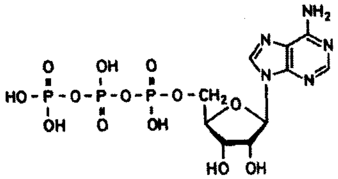
3.1.1	مع الأكسجين كمتقبِّل	أكسيداز الغلوكوز	4.3.1.1	1.6.2
			1.1.2.7.2	
		أكسيداز الزانثين	22.3.1.1	2.3.3.2
2.1	مجموعة الألدهيد كمانح			
1.2.1	مع NAD^+ أو $NADP^+$ كمتقبِّل	نازعة هيدروجين الألدهيد	3.1.2.1	4.1.2.7.2
8.1	مركب الكبريت S كمانح			
5.8.1	مع الكينون أو المركب المتعلّق بالكينون كمتقبِّل	نازعة هيدروجين الغلوتاتيون (الأسكوربات)	1.5.8.1	7.2.2.15
10.1	ثنائي الفينول أو الإنديول كمانح			
3.10.1	مع الأكسجين كمتقبل	أكسيداز الأسكوربات	3.3.10.1	6.2.2
11.1	الهيدروكسي بيروكسيد كمتقبِّل	كاتالاز	6.1.11.1	2.1.2.7.2
		بيروكسيداز	7.1.11.1	4.3.2.2 و 2.5.4.4
13.1	العمل على مانحين مفردين			
11.13.1	احتضان/تضمين الأكسجين الجزيئي	ليبوكسيجيناز	12.11.13.1	4.4.5.2 و 2.2.7.3
14.1	العمل على مانحين مزدوجين			
18.14.1	احتضان/تضمين ذرة أكسجين واحدة	الأكسجيناز الأحادية لأحادي الفينول (أكسيداز البوليفينول)	1.18.14.1	2.3.3.2
.2	*الإنزيمات الناقلة*			
3.2	نقل مجموعات الأسيل			
2.3.2	الإنزيمات الناقلة للأمينو أسيل	ناقلة الغلوتامين	13.2.3.2	4.2.7.2
7.2	نقل الفسفات			
1.7.2	المجموعة OH كمتقبل	هيكسوكيناز	1.1.7.2	1.6.2
		كيناز الغليسيرول	30.1.7.2	1.6.2
		كيناز البيروفات	40.1.7.2	1.6.2
3.7.2	المجموعة N كمتقبل	كيناز الكرياتين	2.3.7.2	1.6.2
.3	*إنزيمات الهيدرولاز*			
1.3	شَطْر روابط الإستر			
1.1.3	إنزيمات هيدرولاز الكربوكسيل	استيراز الكربوكسيل	1.1.1.3	1.1.7.3
		ليباز ثلاثي أسيل الغليسيرول	3.1.1.3	4.4.5.2 و 1.1.7.3
		فسفوليباز A_2	4.1.1.3	2.1.7.3
		أسيتيل كولينستيراز	7.1.1.3	5.2.4.2
		أستيراز البكتين	11.1.1.3	2.5.4.4
		فسفوليباز A_1	32.1.1.3	3.7.12
3.1.3	أنزيمات هيدرولاز أحادي الإستر الفسفوري	فسفاتاز قلوية	1.3.1.3	4.4.5.4
4.1.3	إنزيمات هيدرولاز ثنائي الإستر الفسفوري	الفسفوليباز C	3.4.1.3	2.1.7.3
2.3	حلمهة مركبات O–الغلوكوزيل		4.4.1.3	2.1.7.3
1.2.3	إنزيمات الغلوكوزيداز	الأميلاز الألفا	1.1.2.3	1.1.5.4.4
		الأميلاز البيتا	2.1.2.3	2.1.5.4.4
		الغلوكان -1,4-α-D-غلوكوزيداز (غلوكوأميلاز)	3.1.2.3	3.1.5.4.4
		سلولاز	4.1.2.3	3.5.4.4
		الغالاكتوروناز العديدة	15.1.2.3	4.4.5.2 و 2.5.4.4

		ليزوزيم	17.1.2.3	11.2.2.7.2 و 4.1.3.2.11
		D-α-غلوكوزيداز (مالتاز)	20.1.2.3	1.6.2
		D-β-غلوكوزيداز	21.1.2.3	1.6.2
		D-α-غالاكتوزيداز	22.1.2.3	
		D-β-غالاكتوزيداز (لاكتاز)	23.1.2.3	7.2.2.7.2
		β-فركتوفورانوزيداز (إنفيرتاز، سكاراز)	26.1.2.3	8.2.2.7.2
		3,1-β-D-زيلاز	32.1.2.3	10.2.2.7.2
		L-α-رامنوزيداز	40.1.2.3	9.2.2.7.2
		بولولاناز	41.1.2.3	4.1.5.4.4
		الغالاكتوروناز العديد الخارجي	67.1.2.3	2.5.4.4
3.2.3	حلمهة المركبات S-غليكوزيل	ثيوغلوكوزيداز (ميروزيناز)	1.3.2.3	12.2.2.7.2
4.3	إنزيمات الببتيداز[a]			
21.4.3	إنزيمات الببتيداز الداخلية[a] للسيرين	إنزيمات الببتيداز الداخلية للسيرين المكروبية، مثال سبتيليزين	62.21.4.3	1.2.5.4.1
22.4.3	إنزيمات الببتيداز الداخلية[a] للسيستئين	بابايين	2.22.4.3	2.2.5.4.1
		فيسين	3.22.4.3	2.2.5.4.1
		بروميلين	33.22.4.3	2.2.5.4.1
23.4.3	إنزيمات الببتيداز الداخلية[a] الأسباريك	كيموزين (الإنفحة Rennin)		
24.4.3	إنزيمات الببتيداز الداخلية[a] الفلزية	ثيوموليزين		
5.3	العمل على الروابط C–N، غير الروابط الببتيدية			
2.5.3	في الأميدات الحلقية	كرياتينيناز		
.4	*إنزيمات اللّيّاز*			
4.2	إنزيمات ليّاز للـ C–O			
2.2.4	العاملة على عديدات السكاريد	ليّاز البكتين		
		ليّاز الغالاكتورونات		
		العديدة الخارجية ليّاز البكتين		
.5	*الإنزيمات المصاوغة*			
3.5	إنزيمات الأكسدة والاختزال داخل الجزيء			
1.3.5	ألدوزات وكيتوزات التحويل الداخلي	مصاوغة الزايلوز	5.1.3.5	3.2.7.2
		مصاوغة الغلوكوز-6-فسفات	9.1.3.5	1.6.2

[a] قارن الجدول 33.1.

2.1.3.2 الأدينوزين ثلاثي الفسفات Adenosine Triphosphate

يُعدّ النيكليوتيد أدينوزين ثلاثي الفسفات (ATP) مركباً غنياً بالطاقة. إذ تُشطر مجموعات متنوعة وتُنقل إلى ركائز معروفة أثناء الاستقلاب في وجود الـ ATP. إحدى الاحتمالات هي نقل مركبات الأُرثوفسفات بوساطة إنزيمات الكيناز، وتُستخدم في التحليل الإنزيمي للغذاء (قارن الجدول 16.2).



(6.2)

$$ATP + H_2O \rightarrow ADP + H_3PO_4$$

(7.2)

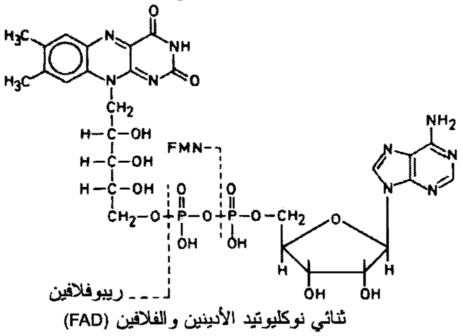
$$(\Delta G^0 \text{ at pH } 7 = -50 \text{ kJ mol}^{-1})$$

2.3.2 المجموعات البديلة/ الضميمة Prosthetic Groups

1.2.3.2 الفلافينات Flavins

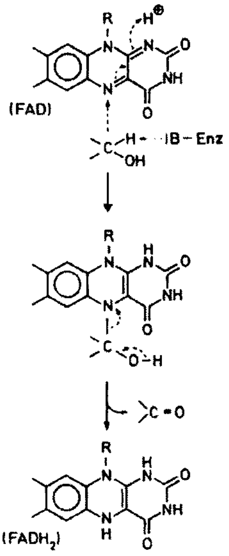
يُعدّ الريبوفلافين (7,8-ثنائي ميثيل-10-ريبيتيل - أيزو آلوكسازين، المعروف بالفيتامين B_2 (قارن 2.3.6)، لبنة بناء أحادي نوكليوتيد الفلافين (FMN) وثنائي نوكليوتيد الأدينين والفلافين (FAD). ويعمل كل منهما كمجموعات بديلة/ضميمة لتفاعلات نقل الإلكترون في عدد من الإنزيمات.

يُكتنف الريبوفلافين في نقل إلكترون أو اثنين، بسبب إمكانية الخزلدة الكبيرة جداً لإنزيمات الفلافين. ويختلف هذا عن مركبات النيكوتيناميد التــي تُشارك في نقل زوج الكترونــي فقط. وثمّة تقارير عن قيم بين V0.19+ (تأثير أكسدي أقوى من NAD^+) و-V0.49 (تأثير إختزالي أقوى من NADH).



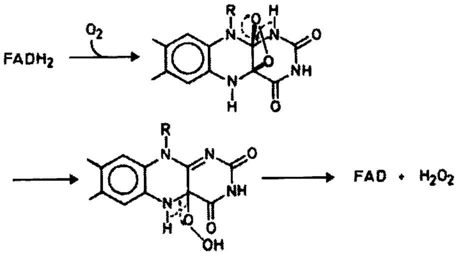
(8.2)

يُعدّ أكسيداز الغلوكوز مثالاً لإنزيم الفلافين، وعادةً ما يستخدم هذا الإنزيم في تصنيع الغذاء لإحتجاز الأُكسجين الثمالي (قارن 1.1.2.7.2). وهذا الإنزيم المعزول من *الرشاشية السوداء Aspergillus niger* والمُنَقّى هو ثنائي القسيمات (وزنه الجزيئي = 168,000) من جزيئي FAD مرتبطين على نحو غير تساهمي. لا يمتلك هذا الإنزيم أيوناً فلزّياً ثقيلاً، على خلاف أكسيداز الزانثين (قارن 2.3.3.2) مثلاً. يُختزل الفلافوكينون عبر انتقال الكترونين مفردين أثناء أكسدة الركازة، مثل أكسدة الغلوكوز البتيا المُيامن β-D-glucose إلى الغلوكونولاكتون الدلتا المُيامن δ-D-gluconolactone:



(9.2)

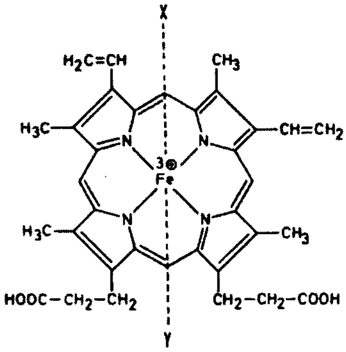
ومثل أكسيداز الغلوكوز، فالكثير من إنزيمات الفلافين ينقُل الإلكترونات إلى الأكسجين الجزيئي، مكوِّناً H_2O_2 وفلافوكينون. وتظهر المنتجات الوسطية التالية في هذا التفاعل:



(10.2)

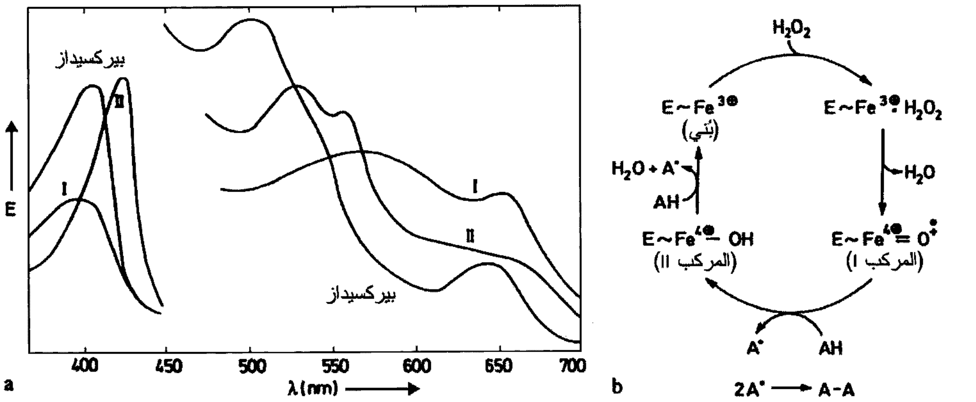
2.2.3.2 الهيمين Hemin

تحتوي إنزيمات البيروكسيداز من الغذاء ذي الأصل النباتـــي وعدد من إنزيمات الكاتالاز حديدي البروتوبرفيرين IX (هيمين، قارن الصيغة 11.2) كمجموعة بديلة/ضميمة فيها وكحامل للّون مسؤول عن اللون البنـــي/الأسمر brown للإنزيمات:



(11.2)

ثمّة تبدّل في أطياف إستثارة الإلكترون لإنزيمات البيروكسيداز (الشكل a6.2) في التفاعلات التحفيزية المُحدثة عبر تبدُّل تكافؤ أيون الحديد (الشكل b6.2). وتتكوَّن مركبات وسطية I (خضراء) وII (بلون أحمر باهت) أثناء هذا التفاعل عبر التفاعل مع H_2O_2 وعامل مُختزل AH. وتُستَكمَل حلقة التفاعل بوساطة ناقل آخر للإلكترون المُفرد.

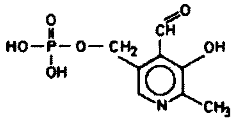


الشكل 6.2: تفاعل البيروكسيداز مع H_2O_2 ومانح الهيدروجين (AH). (a) أطياف إستثارة الإلكترون للبيروكسيداز والمركبات الوسطية I وII؛ (b) آلية التحفيز.

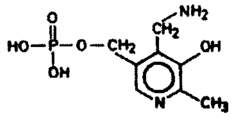
إنّ بعض إنزيمات البيروكسيداز المخضرة verdoperoxidases ذات اللون الأخضر (كما يُقترح من أسمائها) الموجودة في أغذية متنوعة من الأصل الحيوانـــي، مثال، الحليب الذي يحتوي حديد البروتوبرفيرين غير معينة كمجموعة بديلة/ضميمة لها.

3.2.3.2 فسفات البيريدُكسال Pyridoxal phosaphate

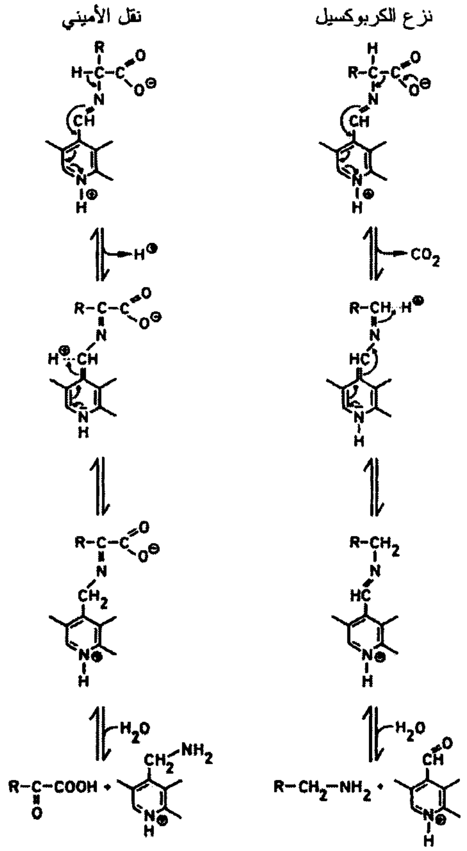
يُسمّى فسفات البيريدُكسال (الصيغة 12.2) والبيريدُكسامين (الصيغة 13.2)، المُشتقّ منه، بالفيتامين B_6 (قارن 3.3.6) وهُما مُكوّنان أساسيان في الغذاء:



(12.2)



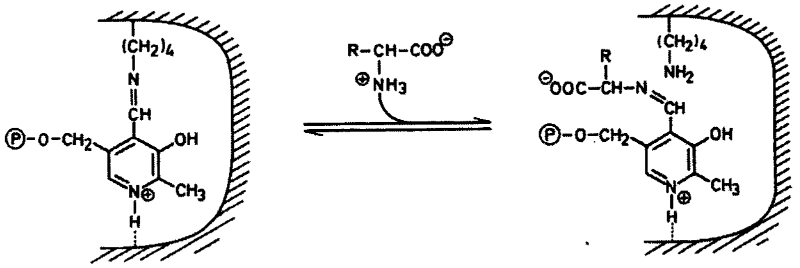
(13.2)



الشكل 7.2: دور فسفات البيريدُكسال في نقل الأمين ونزع الكربوكسيل من الحموض الأمينية.

يُكتنف فسفات البيروكسال مقترناً بالإنزيم كمجموعة ضميمة عبر ثمالة الليزيل، في تفاعلات تحوُّل الحموض الأمينية. ففي الخطوة الأولى من التحفيز، تقوم المجموعة الأمينية لركازة الحمض الأمينـــي بإزاحة مجموعة الأمين-6 في الليزيل من ارتباط

الألديمين (قارن الصيغة 14.2). ثم تُبدي حلقة البيريدين المشحونة إيجاباً انزياحاً للإلكترون باتجاه ذرة الكربون الألفا في ركازة الحمض الأميني؛ ويكون هذا الإنزياح مدعوماً بإطلاق بديل واحد من ذرة الكربون الألفا. كما يُلاحظ في (الشكل 7.2) يؤدي تأيُّن البروتون الملتصق بذرة الكربون الألفا إلى نقل الأمين من الحمض الأميني وتكوين حمض الكيتو الألفا α-keto acid. وقد يجري التفاعل أيضاً عبر نزع الكربوكسيل (الشكل 7.2) ويعطي أمينياً. وتقرر بنيةُ الجزء البروتيني للإنزيم في سيسود من هذين المسارين.



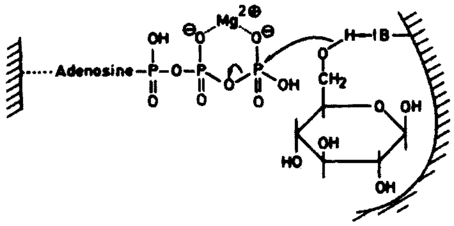
(14.2)

3.3.2 الأيونات الفلزية (المعدنية) Metal Ions

تُعدّ الأيونات الفلزية عوامل تميمة لا غنى عنها ومثبِّتات لهيئة الكثير من الإنزيمات. إنها فعّالة على نحو خاص كعوامل تميمة للإنزيمات المحوِّلة للجزيئات الصغيرة. وهي تؤثِّر في ارتباط الركازة وتُشارك في تفاعلات التحفيز على شكل حمض *Lewis* أو تقوم بدور حامل الالكترون. وستناقَش الأيونات الهامة جداً فقط.

1.3.3.2 المغنزيوم والكالسيوم والزنك Magnesium, Calcium and Zinc

إنّ الأيونات Mg^{2+} تنشِّط بعض الإنزيمات التي تحلمه الروابط الإسترية لحمض الفسفوريك (مثال، إنزيمات الفسفاتاز؛ قارن الجدول 4.2) أو التي تَنقلُ ثمالات الفسفات من ATP إلى مُتقبِّل ملائم (مثال، إنزيمات الكيناز؛ قارن الجدول 4.2). وتعمل الأيونات Mg^{2+} في كلتا الحالتين كحمض *Lewis* أليف الإلكترون، مستقطِبةً الرابطة P–O لثمالة الفسفات في الركازة أو تميم الركازة وهكذا تُسهِّل الهجوم الأليف للنواة (الماء مع أنزيمات الهيدرولاز؛ ROH في حالة إنزيمات الكيناز). ويُعدّ إنزيم الهكسوكيناز مثالاً عن هذا (قارن الجدول 16.2) فهو مكتنف، في تحلُّل السكّر، في تحفيز فسفرة الغلوكوز إلى الغلوكوز-6-فسفات بوساطة الـ ATP كركازة. يُعدّ تأثير الأيون Mg^{2+} ضمن معقّد الإنزيم- الركازة واضحاً من الصيغة التالية:



(15.2)

تُعدّ الأيونات Ca^{2+} حموض *Lewis* أضعف من الأيونات Mg^{2+}. لهذا فإنّ إزاحة الأيونات Mg^{2+} بالأيونات Ca^{2+} قد يؤدي إلى تثبيط إنزيمات الكيناز. ويستند تحسين نشاط الإنزيمات الأخرى بوساطة Ca^{2+} على قابلية الأيون للتآثر مع مقرات ثمالات الحمض الأميني المشحونة سلباً، وبالتالي، تساهم في ثبات هيئة الإنزيم (مثال، الأميلاز الألفا؛ قارن 1.5.4.4.4). ويمكن إحداث تنشيط الإنزيم أيضاً عبر اكتناف الأيون Ca^{2+} في ارتباط الركازة (مثال، الليباز؛ قارن 1.1.7.3).

يُعدّ الأيون Zn^{2+}، من بين سلسلة المعادن الإنتقائية، عامل تميم غير مكتنف في تفاعلات الخزلدة ضمن الشروط

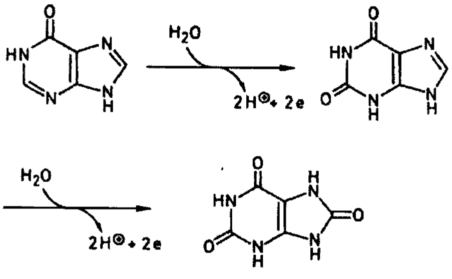
الفيزيولوجية. ويشارك Zn^{2+} في التفاعلات المشابهة كحمض Lewis مماثل لقوة Mg^{2+}. وبالتالي، فإن استبدال Zn^{2+} مكان الأيون Mg^{2+} مُمكن في بعض الإنزيمات بدون فقدان نشاط الإنزيم. يعمل كلٌ من هذين الأيونين الفلزيين كمثبِّت لهيئة الإنزيم، وتظهر مشاركتهما المباشرة (في التحفيز سريعاً) في حالة نازعة هيدروجين الكحول. ويتكون هذا الإنزيم، المعزول من كبد الحصان، من سلسلتـــي عديد الببتيد متطابقتين، في كل منها مقرّ فعّال. وينفك اثنان من أيونات Zn^{2+} الأربعة في الإنزيم سريعاً. ويُفقد نشاط الإنزيم رغم خلوّ هذا الانفكاك من التأثير على البنية الرباعية. وكما هو موصوف في المقطع 1.1.3.2، فإنّ كلاً من الأيونين Zn^{2+} مُكتنف في تكوين المقرّ الفعّال. إنهما يستقطبان الرابط C–O في الركازة عند التحفيز، وبالتالي يستّهلان نقل أيونات الهيدريد من الركازة أو إليها. وعلى خلاف الأيونات القابلة للانفكاك، من الممكن إزالة أيونـــي Zn^{2+} الثماليين فقط ضمن شروط قاسية، كتخريب البنية الرباعية التـــي تُحفظُ بهذين الأيونين

2.3.3.2 الحديد والنحاس والموليبدينوم Iron, Copper and Molybdenum

إن نظام الخزلدة Fe^{3+}/Fe^{2+} يغطي مجالاً واسعاً من الإحتمالات (الجدول 5.2) اعتماداً على الأربطة الملاصقة. ولهذا يكون هذا النظام ملائماً على نحو استثنائي لتجسير الفروقات المحتملة الكثيرة في نظام نقل الإلكترون التدريجي. يُصادف المثال على هذا في نقل الإلكترون بوساطة إنزيمات السيتوكروم كأعضاء في سلسلة التنفس (قارن الكتاب المدرسي في الكيمياء الحيوية) أو في التخليق الحيوي للحموض الدهنية غير المُشبَّعة (قارن 4.2.3) وبوساطة بعض الإنزيمات إفرادياً.

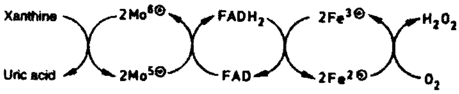
تُعزى الإنزيمات التـــي تحتوي الحديد إلى الهيم (الأمثلة في 2.2.3.3) أو إلى البروتينات غير الهيم، التـــي تحتوي الحديد. وتُمثّل الحالة الأخيرة بالليبوكسيجيناز، التـــي تُوضّح آلية نشاطها في المقطع 2.2.7.3، أو بأكسيداز الزانثين.

تتفاعل أكسيداز الزانثين من الحليب (الوزن الجزيئي = 275,000) مع الكثير من مانحات ومتقبِّلات الإلكترون. على كل حال، يُعدّ هذا الإنزيم نشيطاً جداً مع ركائز مثل الزانثين أو الهيبوزانثين كمانحة للالكترون، والأكسجين الجزيئي كمتقبِّل للإلكترون. ويُفترض أن يمتلك الإنزيم مقرّين نشيطين لكل جزيء، في كل منهما جزء FAD واحد و4 ذرات حديد وذرة موليبدينوم وحيدة. وأثناء أكسدة الزانثين إلى حمض اليوريك:



(16.2)

يُختزل الأكسجين عبر خطوتين وحيدتـــي الإلكترون إلى H_2O_2 بوساطة نظام نقل إلكترون تحدث خلاله التبدلات التكافؤية التالية:



(17.2)

يُطلق الإنزيم جزءاً من الأُكسجين ضمن شروط محددة عندما يُكمَل نقل الكترون وحيد فقط. هذا يعطي O_2^-، وأنيون جذر فوق الأكسيد، مع الكترون مفرد. ويستطيع هذا الأيون بدء تحويل الشحم إلى فوق أكسيد (بيروكسيد) عبر تفاعل سلسلي (قارن 8.1.2.7.3).

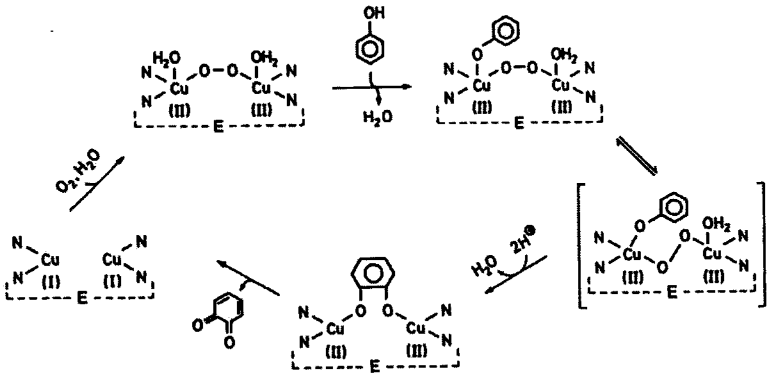
تُعرف إنزيمات أكسيداز عديد الفينول وأكسيداز حمض الأسكوربيك، الموجودة في الغذاء، باحتوائها نظام الخزلدة Cu^{2+}/Cu^{1+} كمجموعة ضميمة/بديلة. تقوم إنزيمات أكسيداز عديد الفينول بدور هام في جودة الغذاء ذي المنشأ النباتـــي لأنها تسبب "الإسمرار الإنزيمي *enzymatic browning*" على سبيل المثال في البطاطا والتفاح والفطور. إن إنزيمات التيروزيناز وإنزيمات الكاتيكولاز، والفينولاز أو الكريزولاز تتفاعل مع الأكسجين ومجال واسع من وحيدات الفينول وثنائياتها.

الجدول 5.2: احتمالات الخزلدة لمركبات المعقد Fe^{3+}/Fe^{2+} عند pH 7 (25°م) بحسب تأثرها بالربيطة.

نظام الخزلدة	E'_0 (Volt)
$[Fe^{III}(o\text{-}phen^a)_3]^{3\oplus}/[Fe^{II}(o\text{-}phen)_3]^{2\oplus}$	+1.10
$[Fe^{III}(OH_2)_6]^{3\oplus}/[Fe^{II}(OH_2)_6]^{2\oplus}$	+0.77
$[Fe^{III}(CN)_6]^{3\ominus}/[Fe^{II}(CN)_6]^{4\ominus}$	+0.36
Cytochrome a($Fe^{3\oplus}$)/Cytochrome a ($Fe^{2\oplus}$)	+0.29
Cytochrome c ($Fe^{3\oplus}$)/Cytochrome c ($Fe^{2\oplus}$)	+0.26
Hemoglobin ($Fe^{3\oplus}$)/Hemoglobin ($Fe^{2\oplus}$)	+0.17
Cytochrome b ($Fe^{3\oplus}$)/Cytochrome b ($Fe^{2\oplus}$)	+0.04
Myoglobin ($Fe^{3\oplus}$)/Myoglobin ($Fe^{2\oplus}$)	0.00
$(Fe^{III}EDTA)^{1\ominus}/(Fe^{II}EDTA)^{2\ominus}$	−0.12
$(Fe^{III}(oxin^b)_3)/(Fe^{II}(oxin)_3)^{1\ominus}$	−0.20
Ferredoxin ($Fe^{3\oplus}$)/Ferredoxin ($Fe^{2\oplus}$)	−0.40

[a] o-phen: o-Phenanthroline.
[b] oxin: 8-Hydroxyquinoline.

يقوم أكسيداز عديد الفينول بتحفيز تفاعلين: الأول إضافة هيدروكسيل أحادي الفينول إلى الأورثوثنائي الفينول (EC هو 1.18.14.1، أحادي أكسيجيناز أحادي الفينول) متبوعاً بأكسدة إلى أورثوكينون (EC هو 1.3.10.1، أورثو ثنائي فينول: أكسجين مختزلة الأكسجين Oxygen oxidoreductase). ويُعرَّف كل من النشاطين بنشاط الكريزولاز ونشاط الكاتيكولاز. يحتوي أكسيداز عديد الفينول، في مقره الفعّال، أيونـــي Cu^{1+} وثمالتـــي هيستيدين كلاً منهما في ميدان الربيطة. ففي "آلية منتظمة" (قارن 1.2.1.5.2) يربط الإنزيم الأكسجين أولاً ثم أحادي الفينول مع مشاركة المركبات الوسطية المشاهدة في (الشكل 8.2). تُبدِّل أيونات النحاس تكافؤها ($Cu^{1+} \rightarrow Cu^{2+}$). ويمتلك المعقد المتكوِّن حديثاً ([] في الشكل 8.2) ارتباط O–O= على نحو قوي، يؤدي إلى إضافة الهيدروكسيل إلى الأورثو ثنائي الفينول. وتنغلق الحلقة بأكسدة الأورثو ثنائي الفينول إلى الأورثوكينون.



الشكل 8.2: آلية نشاط أكسيداز عديد الفينول

4.2 نظرية تحفيز الإنزيم Theory of Enzymes Catalysis

لقد جرى التوضيح في أمثلة عديدة (الجدول 1.2) أنّ الإنزيمات محفِّزات أفضل كثيراً من البروتونات أو الأنواع الأيونية الأخرى المستخدمة في التفاعلات غير الأنزيمية. إذ تتفوّق الإنزيمات على نحو ثابت على كل المحفِّزات الكيميائية فيما يتعلّق بالركازة ونوعيات التفاعل. تطورت نظريات لتوضيح الفعالية الفريدة لفعالية الأنزيم وهي ترتكز إلى مكتشفات توفّر فقط الرؤية المباشرة إلى تحفيز الإنزيم، والأمثلة هي استعراف المجموعات الوظيفية للإنزيم المكتنفة في التحفيز، وتوضيح ترتيبها ضمن البينة الثالثية للإنزيم، وكشف التبدّلات الشكلية المحرّضة بارتباط الركازة. وتكتنف الدراسات المتمِّمة الركائز من طراز الوزن الجزيئي المنخفض والتفاعلات التـــي تسلِّط الضوء على المقرات الفعالة أو المجموعات في الإنزيم وتآثرها المتناسق مع العوامل الأخرى المؤثرة في التحفيز الإنزيمي.

1.4.2 المقر الفعّال Active Site

يُعدّ جزيء الإنزيم كبيراً جداً عادةً عندما يقارن مع ركازته في الحجم، فهو أكبر من ركازته بعامل مضروب بعدة مراتب من القوة. على سبيل المثال، أكسيداز الغلوكوز ($M_r = 1.5 \cdot 10^5$) والغلوكوز (الوزن الجزيئي = 180). ويقترح هذا على نحو قوي أن موضعاً صغيراً فقط في المقر الفعّال يكون على تماس مع الركازة في التحفيز. وتُشارك أجزاء نوعية من البنية البروتينية في عملية التحفيز بدءاً من ارتباط الركازة إلى إطلاق الناتج من ما يُدعى *بالمقر النشط*. هذه الأجزاء هي ثمالات الحمض الأمينـــي التـــي تربط الركازة، وإذا تطلّب الأمر، تربط العوامل التميمة وتساعد في تحوّل الركازة إلى ناتج.

تجري تقصِّيات البنية والوظيفة للمقر الفعّال لاستعراف ثمالات الحمض الأمينـــي المشاركة في التحفيز، وترتيبها الفراغي وحركتها والبيئة المجهرية المحيطة وآلية التحفيز.

1.1.4.2 موضع المقر الفعال Active Site Localization

تستخدم طرق عديدة عموماً لإستعراف ثمالات الحمض الأمينـــي الموجودة عند المقرّ الفعّال لأنّ المعطيات عادةً ما تكون ذات ارتياب. وحالما يُحصل على المعطيات يجب تفسيرها بتعامل كبير من الحذر والتبصُّر.

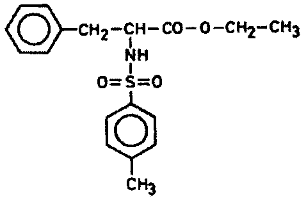
يوفِّر تأثير pH على مقايسة النشاط (قارن 3.5.2) الإجابة المباشرة الأولى فيما إن كانت السلاسل الجانبية للحمض الأمينـــي القابلة للانفكاك، أو في شكلها المشحون أو غير المشحون، تساعد في التحفيز. ويجب تفسير المعطيات الناتجة من هذه المقايسة مرّة ثانية وبحذر لأنّ المجموعات المشحونة المجاورة، وروابط الهيدروجين أو البيئة الكارهة للماء للمقرّ الفعّال تؤثِّر في مدى تفكُّك ثمالات الحمض الأمينـــي وبالتالي تُزيح قيم pK الخاصة بها (قارن 1.3.4.1).

إنّ التوسيم الانتقائي للسلاسل الجانبية التـــي تكوِّن المقر الفعّال مُمكن أيضاً بوساطة التحوير الكيميائي. فعندما يجري حضن الإنزيم مع كواشف مثل حمض اليودو أسيتيك (قارن 5.3.4.2.1) أو ثنائي نيتروفلورو بنـــزين (قارن 2.2.4.2.1)، مؤدياً إلى نقصان النشاط، ويُظهر التحليل اللاحق للإنزيم المحوَّر/المعدَّل ارتباط أحد المجموعات الوظيفية العديدة المتوافرة فقط، مع الكاشف (مثال، مجموعة واحدة من المجموعات SH– العديدة)، تكون هذه المجموعة هي الجزء الأكثر احتمالاً من المقر الفعّال.

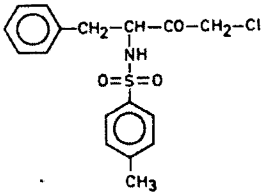
إنّ معطيات التوسيم الإنتقائي عند استعمال مضاهيء تثبيطي للركازة تكون أكثر إقناعاً. سوف يرتبط المضاهيء بالإنزيم تساهمياً، بسبب التشابه مع البنية الكيميائية للركازة، ولكنه لن يُحوَّل إلى ناتج. ولسوف نراعي الأمثلة التالية:

يُعدّ الإستر الإيثيلي للـــ N-توسيل الفينيل/الفينيل آلانين-L (الصيغة 18.2) ركازة ملائمة لكيموتريبسين البروتيناز الذي يحلمه الروابط الإسترية.

عندما تستبدل مجموعة الإيثوكسي بمجموعة كلورو ميثيل، يتكوَّن مثبِّط ذو بنية مشابهة للركازة (N_α-توسيل فينيل آلانين-L-كلورو ميثيل كيتون، N_α-tosyl-L-phenylalanine chloromethylketone, TPCK).

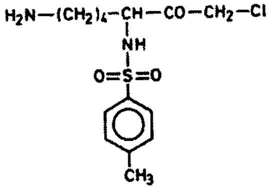


(18.2)



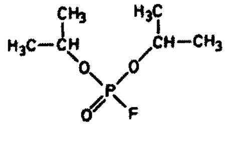
(19.2)

هكذا، يرتبط مضاهئ الركازة نوعياً وعلى نحو غير عكوس بالمقر الفعّال للكيموتريبسين. ويوضِّح تحليل معقّد مثبِّط الإنزيم أنه من بين ثمالتـــي الهيستيدين الموجودتين في الكيموتريبسين، يُقَلْوَنُ الهيستيدين His^{57} فقط عند إحدى نيتروجيناته الحلقية، وبالتالي، تُعدّ ثمالة الهيستيدين His المحوّرة/المعدّلة جزءاً من المقر الفعّال (قارن آلية تحفيز الكيموتريبسين، الشكل 17.2). يرتبط الـــ TPCK على نحو نوعي جداً، فلا يُثبِّط تريبسين البروتيناز. إنّ مضاهئ الركازة التثبيطي المناسب، الذي يرتبط على نحو وثيق بالتريبسين، هو N-توسيل ليزين-L-كلوروميثل كيتون (TLCK):



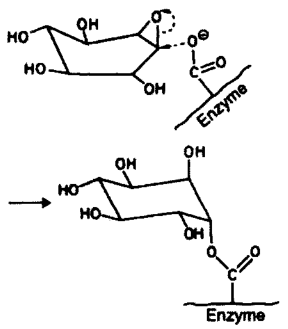
(20.2)

إنّ تفاعل ثنائي إيزوبروبيل فلوروفسفات (DIFP)



(21.2)

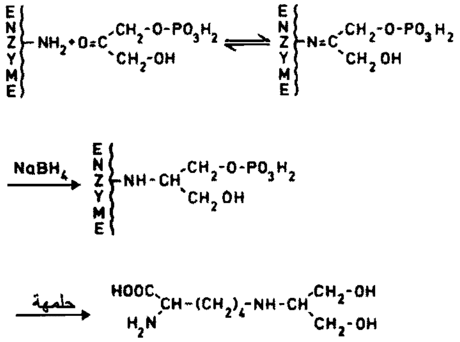
مع عدد من إنزيمات البروتيناز والإستراز يؤلكل ثمالة السيرين النشيطة على نحو غير اعتيادي عند المقر الفعال. هكذا يُؤلكل للـــ Ser^{195} فقط من ثمالات السيرين الـــ 28 الموجودة في الكيموتريبسين، ولا تتأثّر الثمالات للـــ 27 الأخرى بالكاشف. ويبدو أن تفاعلية السيرين Ser^{195} تتحسَّن عبر تآثره مع الهيستيدين His^{57} المجاور (قارن آلية التحفيز في الشكل 17.2). وإنّ مشاركة مجموعة الكربوكسيل عند المقر الفعّال في تحفيز الغلوكوزيداز البيتا أُثبتت بمساعدة الكوندوريتول-B-إيبوكسيد، مضاهئ الركازة التثبيطي:



(22.2)

تكتنف ثمالة ليزين في تحفيز الإنزيم في عدد من إنزيمات اللّيّاز وفي الإنزيمات التـــي يكون فيها فسفات البيريدوكسال تميماً للركازة cosubstrate. ويتكوّن ناتج قاعدة *Schiff* وسطي بين مجموعة أمين-ε من الإنزيم والركازة أو فسفات البيريدوكسال (قارن 3.2.3.2). ثم يُستعرف مقرّ التفاعل عبر اختزال قاعدة شيف بوساطة $NaBH_4$.

يُعدّ إنزيم الألدولاز المعزول من عضلات الأرنب مثالاً عَن اللّيّاز "ليزين". وإنّ الناتج الوسطي المتكوّن بوساطة فسفات ثنائي هيدروكسي أسيتون (قارن الآلية في الشكل 19.2) يُكشف كما يلي:

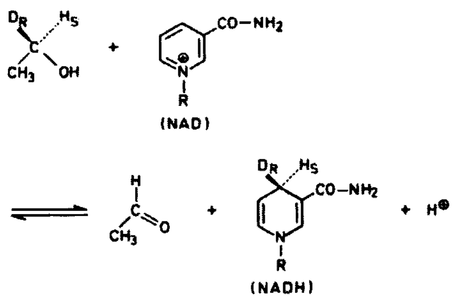


(23.2)

2.1.4.2 ارتباط الركازة Substrate Binding

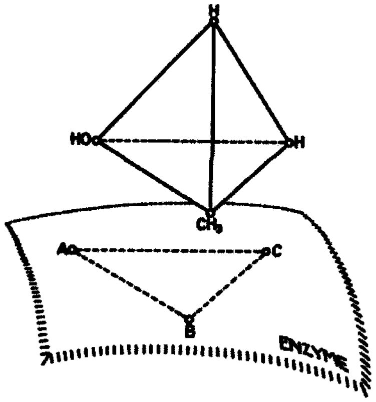
1.2.1.4.2 النوعية الفراغيّة Stereospecifity

تتفاعل الإنزيمات بنوعية فراغية. فقبل أن ترتبط الركازات بموضع الارتباط، تُميِّز عبر المصاوغة المفروقة والمقرونة وأيضاً عبر عكسيات التقاطب antipodes فيها. وقد شُرحت الخاصة الأخيرة عبر تفاعلات حمض اللاكتيك المياسر L(+) (الشكل 2.2). وهناك مساحات مُميَّزة للتعرف على موضع الارتباط. وسوف تستخدم نازعة هيدروجين الكحول لإثبات ذلك. فهذا الإنزيم يزيل ذرتـــي هيدروجين، واحدة من مجموعة الميثيلين والأخرى من مجموعة الهيدروكسيل، لإنتاج الأسيتالدهيد. على كل حال، فهذا الإنزيم يُميِّز الفرق بين هيدروجينـــي الميثيلين لأنه دائماً يزيل نفس ذرة الهيدروجين فراغياً. على سبيل المثال، إنّ نازعة هيدروجين كحول الخميرة تزيل دائماً هيدروجين الجذر R المتقدِّم/الطليعي pro-R-hydrogen من الموضع C-1 في الركازة المعالجة بالديوتريوم على نحو نوعي فراغياً وتنقله إلى موضع C-4 من حلقة النيكوتيناميد للـــ NAD:

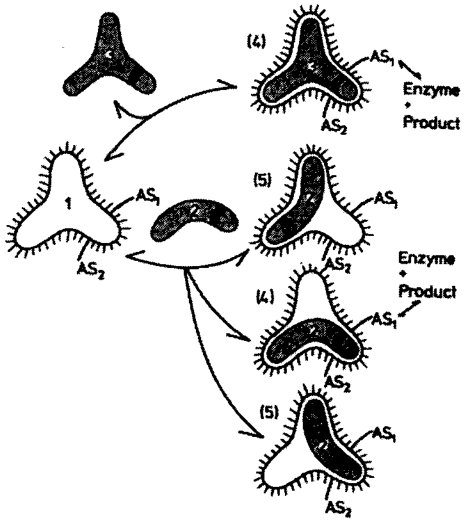


(24.2)

ولشرح النوعية الفراغية، جرى افتراض أنه يجب أن يرتبط الإنزيم في نفس الوقت مع أكثر من نقطة واحدة من الجزيء. وبالتالي، عندما يلتصق مُستبدلان (مثال، مجموعتـــي الميثيل والهيدروكسيل للإيثانول؛ الشكل 9.2) للمقر الأمامي عديم التناظر المرآتـــي prochiral مع سطح الإنزيم عند الموضعين A وB، يكون موضع المستبدل الثالث ثابتاً. ولهذا، فإن نفس المستبدل سيُربط دائماً بالموضع التفاعلي C، مثال، واحد من هيدروجينـــي الميثيلين في الإيثانول. وبعبارة أخرى، يجري تفريق المستبدلين المتعادلين/المتساويين في جزيء متناظر عبر الارتباط اللامتناظر بالإنزيم.



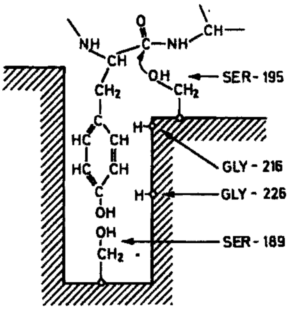
الشكل 9.2: طراز ارتباط الركازة ذات المقدمة غير المتناظرة مرآتياً (الإيثانول) بالإنزيم.



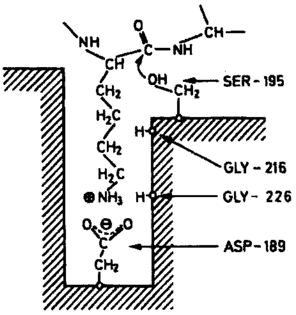
الشكل 10.2: ارتباط الركازة الجيدة (3) والسيئة (2) بالمقر الفعال (1) للإنزيم (بحسب *Jencks*، 1969). (4) معقد الإنزيم – الركازة المُنتج، (5) معقد إنزيم ركازة غير مُنتج. A_{s1} وA_{s2}: ثمالتا الحمض الأمينـــي التفاعليتين للإنزيم المكتنف في تحوُّل الركازة إلى ناتج.

2.2.1.4.2 فرضية "القفل والمفتاح" "Lock and key" Hypothesis

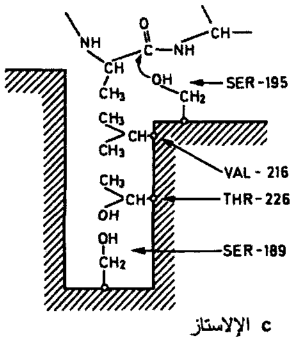
افترض *E.Fischer* فرضية منذ قرن مضى، لشرح نوعية الركازة، عدّ فيها الركازة مشابهة للمفتاح والإنزيم هو القفل. وبحسب هذا الطراز، يمتلك المقرّ الفعّال هندسةً متمِّمةً لركازته فقط (الشكل 10.2). وعلى النقيض من هذا، ثمّة احتمالات كثيرة لارتباط الركازة "السيِّئة" بالإنزيم، ولكنّ واحدةً فقط توفّر معقّد الركازة - الإنزيم المتوضِّع على نحو ملائم، كما هو موضَّح في (الشكل 10.2)، وهي التـــي تُحوَّل إلى مُنتج.



a الكيموتريبسين الألفا



b تريبسين



c الإلاستاز

الشكل 11.2: فرضية ارتباط الركازة بالإنزيمات، الكيموتريبسين الألفا والتريبسين والإلاستاز (بحسب *Shotton*، 1971).

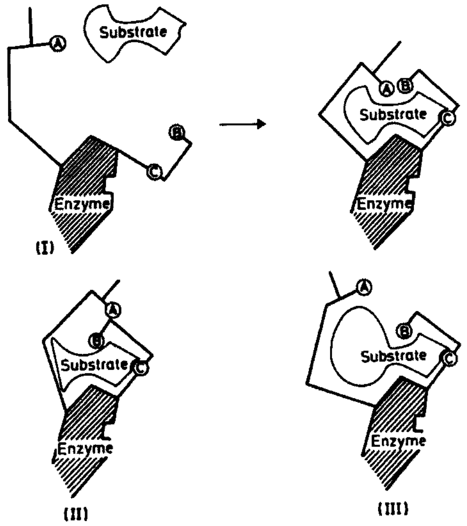
يُعدّ إنزيما البروتيناز الكيموتريبسين والتريبسين إنزيمات جرى توضيح بنيتهما الثانوية والثالية بتحليل الأشعة السينية، ويمتلكان بنـــى تدعم فرضية القفل والمفتاح إلى حدٍّ ما. إذ يُعدّ مقر الارتباط في الكيموتريبسين والتريبسين جيباً ثلاثي الأبعاد كارها للماء (الشكل 11.2). وتتطابق ثمالات الحمض الأمينـــي الضخمة مثل الحموض الأمينية الأروماتية تماماً في الجيب (الكيموتريبسين، الشكل a11.2)، مثل ما تفعل الركازات مع ثمالات الليزيل أو الأرجينيل (التريبسين، الشكل b11.2). وتمتلك

سلسلة ببتيد التريبسين الأسبارتيك Asp[189] بدلاً من السيرين Ser[189]، الذي يوجد في الفلع العميق على شكل أنيون كربوكسيلي يجذب ثمالة الليزيل أو الأرجنيل المشحونتان إيجاباً في الركازة. وبالتالي، تُثبَّت الركازة ويُحدَّد اصطفافها عبر رابطتها الببتيدية بوجه السيرين Ser[195] من الإنزيم الذي يشارك في الحلمهة (موضع الإستحالة).

تُحلمه الركازة الببتيدية بوساطة إنزيم الإلاستاز بنفس آلية الكيموتريبسين. على كل حال، يُغلق الجيب هنا إلى حدٍّ ما بالسلسلتين الجانبيتين للـ Val[216] والـ Thr[226] بحيث يدخل الفلع مجموعة ميثيل فقط من الآلانين (الشكل c11.2). ولهذا، فالإلاستاز ذات نوعية لروابط الببتيدية للآلانيل أو للروابط الإسترية للألانيل.

3.2.1.4.2 طراز التطابق المُحرَّض Induced-fit Model

تتبدّل هيئة عدد من الإنزيمات عبر ارتباط الركازة. تُعدّ ببتيداز الكربوكسي A مثالاً عن ذلك، حيث أنّ الـ Try[248] المتوضِّع في المقر الفعّال يتحرّك حوالي 12 Å باتجاه الركازة، الغليسيل-L-فينيل آلانين، لتوطيد التماس. وهذا يدعم مع المشاهدات الأخرى طراز التطابق المحرَّض دينامياً المُفترض من قبل *Koshland* (1964). وهنا، تمتلك الركازة فقط، القدرة على تحريض التبدُّل في البنية الثالثية للشكل النشط من الإنزيم. هكذا، عندما يصل جزيء الركازة إلى سطح الإنزيم، تُبدِّل الثمالتان A وB للحمض الأمينـــي موضعيهما لتهايئ على نحو وثيق شكل الركازة (I، في الشكل 12.2). فتكون المجموعتان A وB في الموضع الضروري للتفاعل مع الركازة. يوضِّح المخططان II وIII (الشكل 12.2) الحالة عندما يكون المركب المُضاف غير ملائم كركازة. رغم أن المجموعة C تضع الركازة على نحو صحيح في مقر ارتباطها، فإنّ شكل المركب يمنع المجموعتين A وB من الإصطفاف على نحو ملائم في موضعي نشاطهما وبالتالي يمنع تكوين المنتج.



الشكل 12.2: تمثيل ترسيمي "لطراز التطابق المحرَّض" من أجل المقر الفعّال لإنزيم ما (بحسب *Koshland*، 1964).
—— سلسلة عديد الببتيد للإنزيم مع ثمالتـــي الحموض الأمينية A وB النشطتان تحفيزياً؛ الثمالة C تربط الركازة.

فيما ينسجم مع الآليات المُمهَّدة سابقاً، تتلاءم إحدى النظريات.مع الإنزيمات وفقاً لآلية القفل والمفتاح وتتلاءم النظرية الأخرى مع الإنزيمات العاملة بطراز التطابق المحرَّض دينامياً. ويمكن شرح نوعية الركازة للتفاعل المحفَّز بالإنزيم، على نحو مُرضٍ.

إضافةً أنّ العلاقة بين هيئة الإنزيم ونشاطه التحفيزي المُمَّهد لها يفسرُ أيضاً للحساسية الكبيرة جداً للإنزيم كحفّاز. فحتـــى

التداخلات الطفيفة المفترضة حول بناها الثالثية التـــي تؤثّر في تموضُع المجموعات الوظيفية تؤدي إلى فقدان النشاط التحفيزي.

2.4.2 أسباب النشاط التحفيزي Reasons for Catalytic Activity

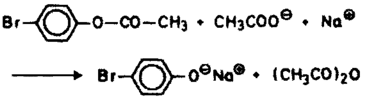
رغم تباين معدّلات/سرعات التفاعلات المُحفّزة إنزيمياً، فإنها كبيرة جداً مقارنةً مع فعالية المحفّزات الكيميائية (الأمثلة موجودة في الجدول 2.2). وإنّ العوامل المسؤولة عن الزيادة الكبيرة في سرعة التفاعل يُمهّد لها لاحقاً. إنها ذات أهمية مختلفة من أجل الإنزيمات إفرادياً.

1.2.4.2 التأثيرات التجسيمية – تأثيرات التوجه Steric Effects-Orientation Effects

تساهم نوعية ارتباط الركازة على نحو ملموس في سرعة التفاعل المحفّز بالإنزيم.

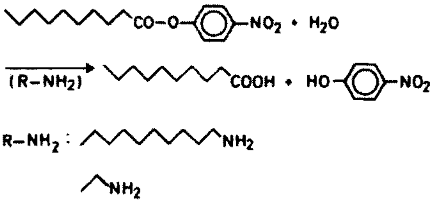
إنّ ارتباط الركازة بالمقر الفعّال للإنزيم يُركّز شركاء التفاعل بالمقارنة مع محلول الركازة المخفّف. إضافةً أنّ التفاعل يكون الآن مُحبَّذاً لأن، الارتباط يضع المجموعة التفاعلية الحسّاسة للركازة في تقارب من مجموعة الإنزيم النشطة تحفيزياً.

لهذا، فإن إسهام ارتباط الركازة في سرعة التفاعل يعود جزئياً إلى التبدُّل في جزيئية التفاعل. ويستبدل التفاعل بين الجزيئات للركازتين بحدوث تفاعل داخل الجزيء لمعقد الإنزيم الركازة. ويمكن توضيح النتائج عبر استخدام مركبات نموذجية تحتوي كل المجموعات التفاعلية ضمن جزيئاتها، وبالتالي، تخضع لتفاعل داخل الجزيء. ومن ثم يمكن مقارنة تفاعليتها مع تفاعلية المجموعة الجزيئية الحيوية المناسبة والتعبير عن النتائج كنسبة لسرعات التفاعل داخل الجزيء (k_1) إلى سرعات التفاعل بين الجزيئات (k_2). واستناداً على أبعادها، يُشار إليها "بالمولية الفعّالة". وعلى سبيل المثال، دعنا نُراع تشطُّر البارا – بروموفينيل أسيتات في وجود أيونات الأسيتات، معطياً أنهيدريد حمض الأسيتيك:


(25.2)

إنّ تفاعل الحلمهة داخل الجزيء أسرع كثيراً من التفاعل بين الجزيئات (الجدول 6.2). وتزداد المولية الفعّالة على نحو كبير عندما يكون أنيون الكربوكسيل التفاعلي في تقارب كبير من مجموعة إستر الكربونيل، وبوجوده تُعاق حركة مجموعة الكربونيل. وبالتالي، تزداد المولية الفعّالة (الجدول 6.2) كلما نقصت حركة الرابطة C–C. يُمكن لرابطتين أن تدورا في إستر حمض الغلوتاريك، في حين تدور واحدة فقط في إستر حمض السوكسينيك. ويُحصر الدوران الحرّ جداً في المجموعة ثنائية الحلقة. وبالتالي، تزداد سرعة التفاعل على نحو كبير. وهُنا، يُوفّر الترتيب الفراغي الراسخ لأيون الأسيتات ومجموعة الإستر شاكلة تحاكي حالة التحوُّل transition.

على النقيض من الأمثلة الموجودة في الجدول 6.2، ينبغي التنويه إلى الأمثلة التـــي لا تُربط فيها الركازات تساهمياً بإنزيماتها. ولسوف يبرهن الطراز التالي أنّ التآثرات الأخرى تُعزّز أيضاً التوضُّع القريب للمتفاعلين. إذ أنّ حلمهة إستر حمض البارا – نيترو فينيل ديكانوئيك تتحفّز بوساطة الألكيل أمين:

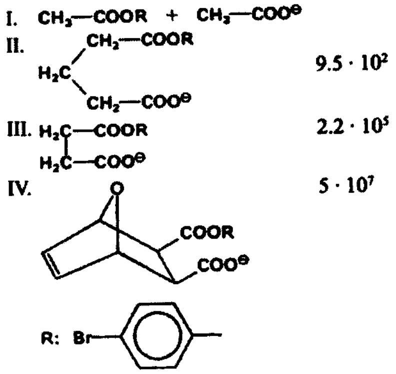


(26.2)

وتكون سرعة التفاعل في وجود أمين الديسيل decylamine أسرع من حالة وجود أمين الإيثيل مضروباً بالعامل 700. يدُلّ

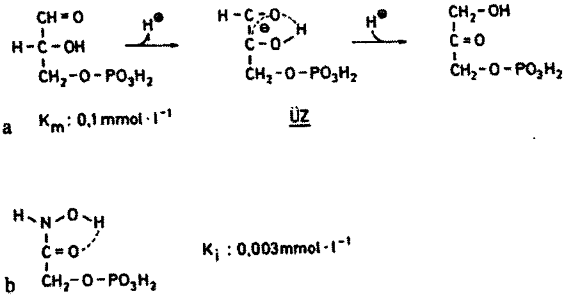
هذا على أنّ مجموعة الأمين التفاعلية يجري توجيهها على نحو قريب جداً من مجموعة الكربونيل الحسّاسة في الإستر عبر توطيد عدد أعظمي من التماسّات الكارهة للماء. وعلى نحو مناسب، فثمّة انحدار في سرعة التفاعل كلّما زيد طول مجموعة أمين الألكيل أكثر.

الجدول 6.2: سرعة التفاعل النسبية في تكوين أنهيدريدات الحمض.



2.2.4.2 التميم البنيوي لحالة التحوّل Structural Complementarity to Transition State

- يفترض أنّ الهيئة النشطة للإنزيم تجاري حالة تحوّل التفاعل. ويُدعم هذا الإفتراض عبر دراسات الإلفة التـــي تُظهر أنّ المركب ذا البنية المضاهئة لحالة تحوّل التفاعل ("*مضاهئات حالة التحول transition state analogs*") يُربط على نحو أفضل من الركازة. يُعدّ حمض الهيدروكساميك، على سبيل المثال، مضاهئاً لحالة التحوّل فيثبط تفاعل مصاوغة فسفات التريوز (الشكل 13.2). وتُبدي المقارنة بين ثابتة *Michaelis* وثابت التثبيط أنّ للمثبِّط إلفة تجاه المقر الفعّال أكثر 30 مرة من الركازة.



الشكل 13.2: مثال عن مثبِّط مضاهئ لحالة التحوّل (a) تفاعل مصاوغة فسفات التريوز TT: triosephosphate isomerase حالة التحول المفترضة؛ (b) المثبط.

يُعدّ المقر الفعّال متمِّماً لحالة تحول التفاعل المُراد تحفيزه. ويُدعم هذا الإفتراض عبر إنقلاب المفهوم. إذ يمكن إنتاج أضداد وحيدة النسيلة فعّالة تحفيزياً موجَّهة ضد مضاهئات حالة التحوّل. تُسرِّع هذه الأضداد التفاعل مقاربةً حالة تحوّل المضاهئ. على كل حال، يُعدّ نشاطها التحفيزي ضعيفاً مقارنةً مع الإنزيمات لأنه فقط بيئة الضدّ المُتمِّم لحالة التحول تُحدث تسريع التفاعل.

استخدمت مثبطات مضاهئات حالة التحوّل لإظهار أنّ الإنزيم يزيح قشرة الهيدرات/الماءات من الركازات في الارتباط. ويمكن زيادة سرعة التفاعل على نحو كبير عبر إزالة قشرة الهيدرات بين الشركاء في التفاعل.

يُعدّ انفتال الروابط وإزاحة الشحنات عاملان هامان آخران في التفاعلات التحفيزية. ولسوف تُستقطب روابط الركازة

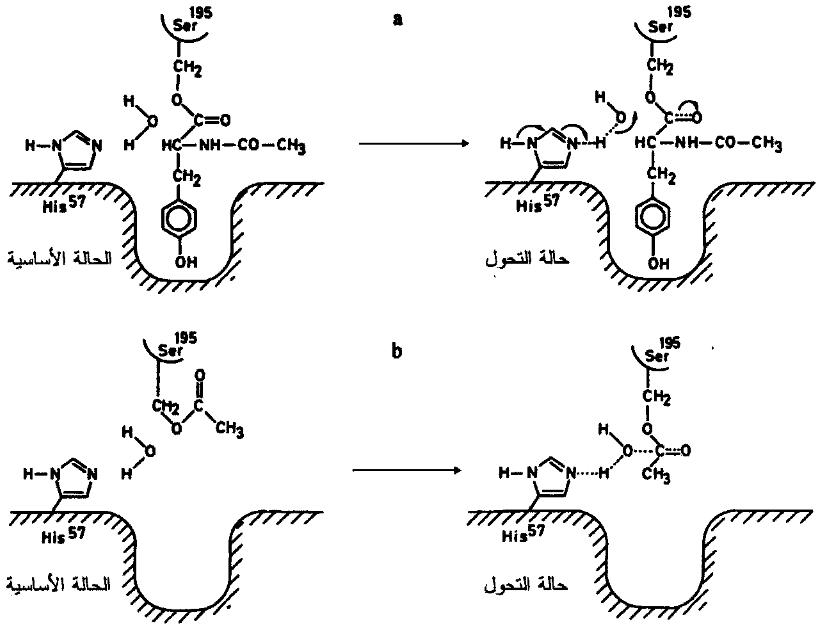
على نحو قوي بوساطة الإنزيم، فتغدو تفاعليةً أكثر، عبر التوضُّع الدقيق لمجموعة حمض أو قاعدة أو أيون فلزّي (حمض *Lewis*، قارن 1.3.3.2) (مثال، انظر الصيغة 15.2). وتُدعم هذه الفرضيات بالتقصِّيات التـــي تستخدم مثبطات مضاهئات حالة التحول، ملائمة.

3.2.4.2 تأثير الاعتلاج Entropy Effect

ثمّة تفسير في مصطلحات الديناميكية الحرارية يأخذ في الاعتبار أنّ فقدان الاعتلاج entropy يحدُث أثناء التحفيز بسبب فقدان حريّة دوران وانتقال المتفاعلات. قد يكون تأثير الإعتلاج هذا كبيراً جداً في حالة تكوين معقد الإنزيم – الركازة لأن المتفاعلات تُوضع (يتركز وضعها) على نحو راسخ تماماً قبل الوصول إلى حالة التحوُّل. وبالتالي، يترافق تحوُّل معقد الإنزيم – الركازة إلى حالة التحوّل مع تبدّل قليل في الإعتلاج أو عدم تبدّل. وكمثال، يؤخذ في الاعتبار التفاعل الجاري عند 27°م مع نقصان في الإعتلاج قيمته $140\ J\ K^{-1}\ mol^{-1}$. وتوضِّح الحسابات أن، هذا النقصان يؤدي إلى نقصان في طاقة التنشيط الحرّة حوالي 43 كيلوجول. وتنقُص هذه القيمة في مجال من المقادير تُخفض به طاقة تنشيط التفاعل بوساطة إنزيم ما (قارن الجدول 1.2) ولهذا تأثير في زيادة سرعة التفاعل بمضروب العامل 10^8. يُظهر التحفيز بوساطة الكيموتريبسين، على سبيل المثال، قوّة تأثيرات الاعتلاج. وسوف نرى في المقطع 5.2.4.2 أن هذا التحفيز هو حدث ثنائي الخطوات، يجري عبر وسيط إنزيمي مُؤَسّيَل acylated. وسنُراعي هنا الخطوة الثانية فقط، نزع الأسيلة deacylation، وبالتالي تمييز المركبات الوسيطة التالية:

آ. N–أسيتيل-تيروزيل-L-كيموتريبسين

ب. أسيتيل – كيموتريبسين



الشكل 14.2: تأثير الأثر الفراغي على نزع الأسيل من اثنان من أسيل–الكيموتريبسن (بحسب *Bender* وزملاؤه، 1964). (a) – Nأسيتيل-تيروزيل-L- كيموتريبسين، (b) أسيتيل – كيموتريبسين

ففي الحالة (a) يكون نزع الأسيل أسرع 3540 مرّة لأن مجموعة الكربونيل تُقيَّد حركتها عبر غرز مجموعة Nأسيتيل-تيروزيل-L ضخمة في جيب كاره للماء على الإنزيم (الشكل a14.2) على مسافة صحيحة من هجوم الأيون OH^-

أليف النواة المشتق من الماء (قارن 5.2.4.2). وفي الحالة (b) لا يمكن تثبيت مجموعة الأسيتيل الصغيرة (الشكل b14.2) فيكون فرق المسافة بين الحالتين الأساسية والتحوّلية كبير جداً. وكلما كانت الحالة الأساسية أقرب إلى الحالة الانتقالية، سيكون اعتلاج الحالة الانتقالية إيجابياً أكثر $\Delta S^{\#}$؛ تؤدي هذه الحقيقة، كما هو منوّه سابقاً، إلى زيادة ملموسة في سرعة التفاعل. تُظهر المعطيات الترموديناميكية في (الجدول 7.2) أنّ الفرق في سرعات التفاعل يعتمد، قبل كل شيء، على تأثير الاعتلاج؛ وسخانات enthalpies حالات التحوّل ذات نادراً ما تختلف.

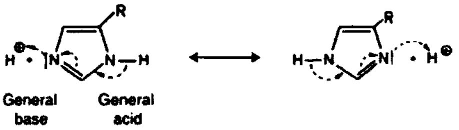
الجدول 7.2: المعطيات الترموديناميكية حول حالتـي التحوّل لإثنين من أسيل – الكيموتريبسين.

Acyl-enzyme	$\Delta G^{\#}$ (kJ · mol^{-1})	$\Delta H^{\#}$ (kJ · mol^{-1})	$\Delta S^{\#}$ (J · K^{-1} · mol^{-1})
N-Acetyl-L-tyrosyl	59.6	43.0	−55.9
Acetyl	85.1	40.5	−149.7

4.2.4.2 التحفيز العام الحمض – الأساس General Acid-Base Catalysis

عندما تتأثر سرعة التفاعل بتركيز أيونات الهيدرونيوم (H_3O^+) أو OH^- من الماء، يُعدّ التفاعل مُحفزاً بالحمض أو الأساس على نحو نوعي. تتأثّر سرعة التفاعل، في ما يدعى التحفيز العام بالحمض أو الأساس، بمجموعات طليعية المدار prototropic المتوضّعة على السلاسل الجانبية لثمالات الحمض الأمينـــي. وتكتنف هذه المجموعات مانحي البروتون (مشاراً إليها بالحموض العامة) ومُتقبِّلي البروتون (الأسس/القواعد العامة). وإنّ معظم الحموض الأمينية المتوضعة على المقر الفعال من الإنزيم تؤثّر في سرعة التفاعل عبر تحفيز الحمض – الأساس العام.

وكما نُوّه سابقاً، فإن لدى ثمالات الحمض الأمينـــي في الإنزيمات مجموعات طليعية المدار تمتلك إحتمالية العمل كَحمض عام أو أساس عام. ومن بين هذه، تُعدّ حلقة الإيميدازول في الهيستيدين ذات أهمية خاصّة لأنها تُنجز كلاً من الوظيفتين في نفس الوقت:



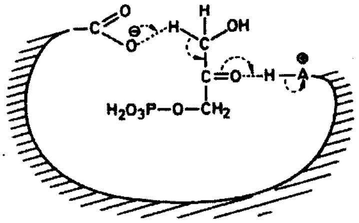
(27.2)

تغطي حلقة الإيميدازول ($pK_2 = 6.1$) مجال pH الأمثل لكثير من الإنزيمات.

هكذا، تُكتنف ثمالتـــا هيستيدين في النشاط التحفيزي للريبونوكلياز، وهو فسفودي إيستراز. يحلمه هذا الإنزيم حموض البيريميدين-′2,′3-فسفوريك الحلقية. وكما هو ملاحظ في (الشكل 15.2)، يتوضّع حمض السيتيدين-′2,′3-فسفوريك الحلقي بين مجموعتـــي إيميدازول في موضع الارتباط من المقر الفعّال.

يعمل الهيستيدين His[12] كأساس عام، ينـــزع البروتون من جزئ الماء. ويُتبع هذا بهجوم أليف للنواة من الأيونات الوسطية OH^- على مجموعة الفسفات الأليفة للإلكترون. ويُدعم هذا الهجوم بالفعل المُنظّم مع الحمض العام His[119].

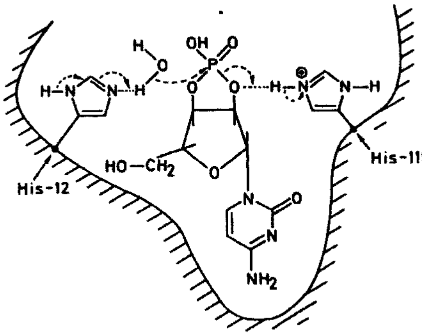
يُوضّح تحفيز الحمض – الأساس العام المُنظّم الآخر عبر مصاوغة فسفات التريوز، الإنزيم المكتنف في تحليل السكر. إذ يكتنف الفعل المُنظّم هنا أنيون الكربوكسيل لثمالة حمض الغلوتاميك كأساس عام مع حمض عام لم يجر تعيينه بعد:



(28.2)

يتصاوغ الإنديول المتكوّن من ثنائي هيدروكسي أسيتون-3-فسفات في وجود الإنزيم إلى غليسير ألدهيد-3-فسفات.

يُظهر هذان المثالان بوضوح الفروقات الكبيرة للتفاعلات الكيميائية في المحاليل. يجري تحفيز الحمض – الأساس الحاصل بالإنزيم، انتقائياً في موضع محدّد من المقرّ الفعّال. وإنّ التركيز الموضعي لثمالة الحمض الأميني العامل كحمض أو أساس يكون كبيراً جداً بسبب الموضع الكامل المتصل بالركازة. ومن جهة أخرى، إنّ كل المجموعات التفاعلية للركازة تُهاجم بالحمض أو الأساس على نحو غير نوعي في التفاعلات الكيميائية في المحاليل.



الشكل 15.2: حلمة السيتيدين-′2،′3-فسفات بوساطة الريبونوكلياز (آلية التفاعل بحسب *Findly*، 1962)

5.2.4.2 التحفيز التساهمي Covalent Catalysis

أظهرت الدراسات الهادفة إلى تعيين المقر الفعّال من الإنزيم (قارن 1.1.4.2) أنّ عدداً من الإنزيمات يربط الركازة بروابط تساهمية أثناء التحفيز. وإنّ معقدات الإنزيم – الركازة المرتبطة تساهمياً تُكوِّن نواتج مناسبة أسرع كثيراً بالمقارنة مع سرعة التفاعل في التفاعل غير المحفَّز.

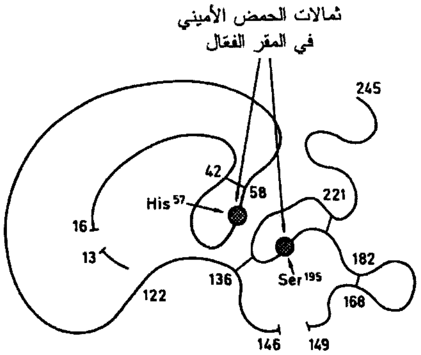
الجدول 8.2: أمثلة عن المركبات الوسطية للإنزيمات – الركازة المرتبطة تساهمياً

الإنزيم	المجموعة الوظيفية التفاعلية	المركب الوسطي
1. الكيموتريبسين	OH-(سيرين)	الأنزيم المؤسيل
2. البابائين	HS-(سيستئين)	الأنزيم المؤسيل
3. الأميلاز البيتا	HS-(سيستئين)	إنزيم المالتوزيل
4. ألدولاز	ε-H2N-(ليزيل)	قاعدة شيف
5. الفسفاتاز القلوية	OH-(سيرين)	فسفوإنزيم
6. فسفاتاز-6- غلوكوز	إيميدازول-(هيستيدين)	فسفوإنزيم
7. نازعة كربوكسيل	C=O<(بيروفات)	قاعدة شيف

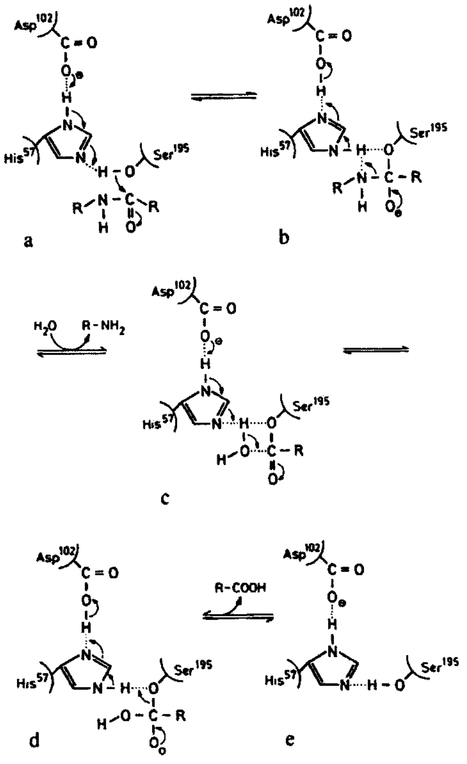
إنّ الأمثلة عن المجموعات الوظيفية الإنزيمية المُكتنفة في الارتباط التساهمي والمسؤولة عن المركبات الوسطية العابرة لمعقد الإنزيم – الركازة مجموعة في (الجدول 8.2). يُعدّ التحفيز الأليف للنواة سائداً (الأمثلة 1-6، الجدول 8.2)، لأن ثمالات الحمض

الأميني موجودة في المقر الفعّال لهذه الإنزيمات، والتي تتفاعل فقط مع الركازة عبر منح زوج الكتروني (تحفيز أليف النواة). تحدُث التفاعلات أليفة الإلكترون غالباً عبر اكتناف مجموعات الكربونيل (المثال 7، الجدول 8.2) أو بمساعدة الأيونات الفلزية.

ثمّة عدد من إنزيمات الببتيداز والإستيراز يتفاعل تساهمياً في تفاعلات إستبدال عبر آلية أليفة للنواة من خطوتين. ففي الخطوة الأولى، يُؤَسيل الإنزيم؛ وفي الثانية، ينــزع الأسيل. وسوف يناقش الكيموتريبسين كمثال عن آلية التفاعل هذه. لأن نشاط هذا الإنزيم يعتمد على الهيستيدين His^{57} والسيرين Ser^{195}، اللذين يوضعان على قرب كبير ضمن المقر الفعّال من الإنزيم بسبب طيّ سلسلة الببتيد (الشكل 16.2).



الشكل 16.2: هيئة السلسلة عديدة الببتيد في جزيء الكيموتريبسين (بحسب *Lehninger*، 1977)

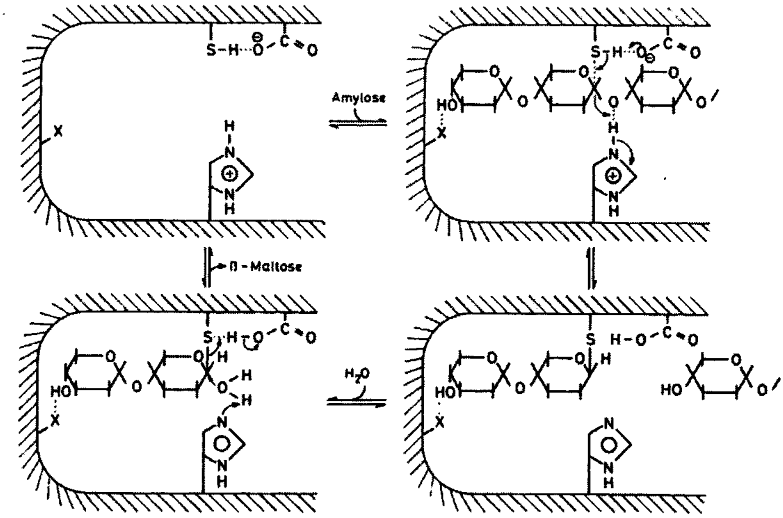


الشكل 17.2: آلية التفاعل المفترضة لنشاط الكيوتريبسن (بحسب *Blow* وزملائه، 1969).

يستقطب الـــ Asp^{102} المجموعات الوظيفية في قرب كبير منه لأنه يوضع في محيط كاره للماء. هكذا، يعمل الـــ His^{57} كأساس/قاعدة عامة قويّة ويستخلص بروتون من المجموعة OH^- لثمالة السيرين Ser^{195} المجاور (الخطوة 'a'، الشكل 17.2). وبالتالي يُصبح الأكسجين الباقي على السيرين Ser^{195} أليفاً قوياً للنواة ويهاجم الكربون في مجموعة الكربونيل للرابطة الببتيدية للركازة. وفي هذه المرحلة يُطلق الأمين (الناتج الأول) (الخطوة 'b'، التفاعل 17.2) وتتكون الرابطة التساهمية العابرة أسيل الإنزيم. يلي هذا خطوة نزع الأسيل. إذ يشغل الموضع السابق للأمين بجزيء الماء. ومرة ثانية، يعمل الهيستيدين His^{57} عبر دعم من الـــ Asp^{102}، كقاعدة عامة، مستخلصاً البروتون من الماء (الخطوة 'c'، الشكل 17.2). ويُتبع هذا بهجوم أليف النواة للأيون OH^- الناتج على كربون مجموعة الكربونيل لأسيل الإنزيم (الخطوة 'd'، الشكل 17.2)، مُعطياً الإنزيم الحرّ والمنتج الثانـــي للتحوّل الإنزيمي.

لقد جرى استعراف ثمالة السيرين المتفاعلة على نحو استثنائي في عدد كبير من إنزيمات الحلمهة، مثال، التريبسين، السبتيليزين subtilisin، الإلاستاز، إستراز الأسيتيل كولين وبعض إنزيمات الليباز. ويبدو أن، هذه الإنزيمات تحلمه ركازاتها عبر آلية مضاهئه لآلية التريبسين. إن لدى إنزيمات الحلمهة/الهيدرولاز hydrolases، مثل البابايين papain والفيسين والبروميلين bromelain التـــي تتوزّع في النباتات، ثمالة سيستئين بدلاً من ثمالة السيرين "النشطة" في مقراتها الفعّالة. وبالتالي، تكون مركباتها الوسطية العابرة إسترات كبريتية thioesters.

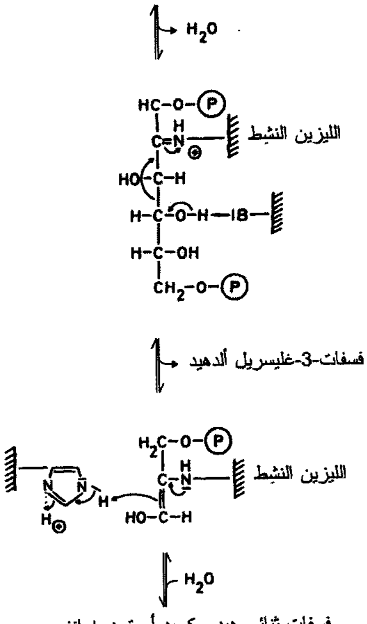
إنّ الإنزيمات المكتنفة في تشطُّر الكربوهيدرات تعمل أيضاً عبر الآلية السابقة. ويُظهر (الشكل 18.2) أنّ حلمهة الأميلوز بوساطة الأميلاز البيتا تحدُث بمساعدة أربع مجموعات وظيفية في المقر الفعّال. ويخضّع معقد الإنزيم – الركازة إلى هجوم أليف للنواة من مجموعة السلفهيدريل SH– على الكربون المكتنف في الرابطة الغليكوزيدية الألفا. تُسهِّل الخطوة الإنتقالية هذه عبر أنيون الكربوكسيل في دور القاعدة/الأساس العام وعبر حلقة الإيميدازول كحمض يمنح بروتون للأكسجين الغليكوزيدي. وفي حالى التحوّل/الإنتقال الثانية تساعد حلقة الأيميدازول، كقاعدة عامة في وجود جزيء الماء، في إطلاق المالتوز من المركب الوسطي مالتوزيل الإنزيم maltosylenzyme.



الشكل 18.2: الآلية المفترضة لحلمهة الأميلوز بوساطة الأميلاز البيتا.

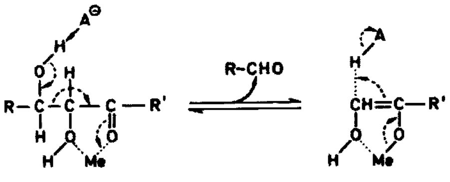
يُعدّ الليزين ثمالة حمض أمينـــي أخرى مُكتنفة جداً في التحفيز الإنزيمي التساهمي (قارن 1.1.4.2). وتتفاعل إنزيمات ليّاز

كثيرة تساهمياً مع ركازة تحتوي مجموعة كربونيل. إنها تحفّز، على سبيل المثال، تكثُّفات الألدول أو الريتروألدول retroaldol الهامة لتحوّل أُحاديات السكاريد وتشطّرها أو لتفاعلات نزع الكربوكسيل من حموض الكيتو البيتا. وكمثال فإنّ تفاصيل التفاعل المكتنف سيُراعى من أجل الألدولاز (الشكل 19.2). إذ يُثبَّت أولاً معقد الإنزيم - الركازة عبر التآثر الكهربائي الساكن بين ثمالات الفسفات للركازة والمجموعات المشحونة الموجودة على الإنزيم. ثم يتكوّن مركب وسطي تساهمي، هو قاعدة شيف، عبر تفاعل أليف للنواة لمجموعة الأمينو-ε من الليزين "النشط" على مجموعة الكربونيل في الركازة. ويُسهِّل كاتيون قاعدة شيف تشطُّر الريتروألدول للركازة، في حين تعمل المجموعة المشحونة سالباً على الإنزيم (مثال، أنيون الثيولات أو الكربوكسيلات) كقاعدة عامة، أي أنها تربط البروتون الحرّ. هكذا، يُطلق المُنتج الأول، فسفات-3-غليسيرألدهيد. وإنّ إعادة ترتيب جملة الأمين enamine في بنية الكيتيمين ketimine تُتبع بإطلاق فسفات ثنائي هيدروكسي أسيتون.



الشكل 19.2: ألدولاز النسيج العضلي للأرنب. طراز نشاطه؛ $P{:}PO_3H_2$

هذه هي آلية التحفيز بوساطة إنزيمات الألدولاز الموجودة في النبات والأنسجة الحيوانية (إنزيمات ألدولاز الليزين أو الصنف I من إنزيمات الألدولاز). وإنّ المجموعة الثانية من هذه الإنزيمات المنتجة عادةً بوساطة الكائنات الحية المجهرية، تحتوي أيوناً فلزّياً (إنزيمات الألدولاز الفلزية). تُكتنف هذه المجموعة في تسريع تكثُّفات الريتروألدول عبر التفاعلات الأليفة للإلكترون مع مجموعة الكربونيل:



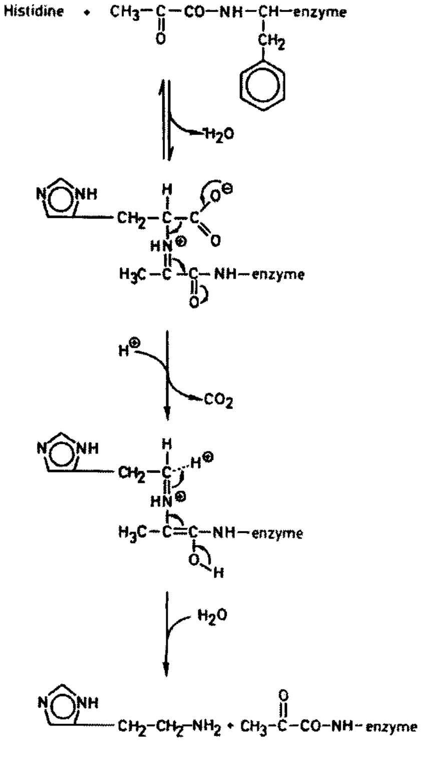
Me= أيون فلزّي، ربما الزنك

(29.2)

ثمّة أمثلة أخرى حول التحفيز الفلزّي الأليف للإلكترونات في المقطع 1.3.3.2. وتجري التفاعلات الأليفة للإلكترونات أيضاً بوساطة الإنزيمات التـــي تحتوي الحمض كيتو-ألفا (حمض البيروفيك أو حمض ألفا كيتو بيوترفيك) في موضع الإستحالة للمقر الفعّال. تُعدّ نازعة كربوكسيل الهيستيدين مثالاً عن هذا الإنزيم، تُربط فيه ثمالة الحمض الأمينـــي المطرافي النتروجين بالبيروفات. ويُبدأ نزع كربوكسيل الهيستيدين بتكوين قاعدة شيف عبر آلية التفاعل في (الشكل 20.2).

3.4.2 ملاحظات ختامية Closing Remarks

تسمح الفرضيات المناقشة هنا ببعض الفهم للأساسيات المكتنفة في عمل الإنزيمات. على كل حال، هذه المعرفة بعيدة عن إمكانية حساب التأثيرات الإفرادية أو التوليفية التـــي تُنظّم سرعات التفاعلات المحفّزة بالإنزيم.



الشكل 20.2: الآلية المفترضة لتفاعل نازعة كربوكسيل الهيستيدين.

5.2 حرائك التفاعلات المحفّزة بالإنزيم Kinetics of Enzyme-Catalyzed Reaction

يمكن كشف الإنزيمات في الغذاء على نحو غير مباشر فقط عبر قياس نشاطها التحفيزي، وبهذه الطريقة تُفرَّق عن الإنزيمات الأخرى. هذا هو المنطق من أجل اكتساب المعرفة المطلوبة لتحليل المتثابتات التـــي تؤثّر في سرعة التفاعل المحفّز بالإنزيم أو تعيّنه.

وتعتمد سرعة التفاعل على تراكيز المكوّنات المكتنفة في التفاعل. ونعنـــي هنا على نحو أوّلي الركازة والإنزيم. ويتأثّر التفاعل أيضاً بوجود المنشّطات أو المثبطات. وأخيراً، تُبدي الباهاء والقوة الأيونية لوسط التفاعل والثابت ثنائي التكهرب dielectric constant للمذيب (عادةً الماء) ودرجة الحرارة، تأثيراً في التفاعل.

1.5.2 تأثير تركيز الركازة Effect of Substrate Concentration

1.1.5.2 تفاعلات الركازة المفردة Single-Substrate Reactions

1.1.1.5.2 معادلة ميخايلس- منتن Michaelis-Menten Equation

دعنا نراع تفاعل ركازة مفردة. إذ يتفاعل الإنزيم E مع الركازة A ليكوِّن معقد الإنزيم - الركازة الوسطي، EA. ثم يُكوِّن المعقد الناتج P ويُطلق الإنزيم الحُرّ:

$$E + A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} EA \xrightarrow{k_2} E + P \qquad (30.2)$$

يمكن قياس النقص في تركيز الركازة أو الزيادة في تركيز المنتج كتابع للزمن، بغرض تعيين النشاط التحفيزي للإنزيم. وإنّ لدى منحنى النشاط الناتج (الشكل 21.2) النواحي التالية:

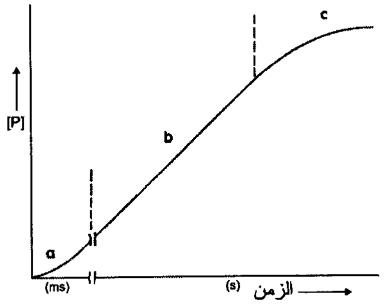
آ. النشاط الأعظمي الذي يحْدث لبضعة ميلي ثانية حتى الوصول إلى التوازن يتم الوصول إليه بين سرعة تكوين الإنزيم- الركازة وسرعة إنهيار هذا المعقّد.

إن القياسات في الناحية ما قبل حالة الثبات التي توفِّر رؤية لخطوات التفاعل وآلية التحفيز، صعبةٌ ومضيعةً للوقت. وبالتالي سوف يُهمل التحليل الإضافي للمرحلة ما قبل حالة الثبات.

ب. يُعدّ قياس نشاط الإنزيم عند الوصول إلى حالة الثبات إجراءً عادياً. ففي حالة الثبات يظلّ تركيز المعقد الوسطي ثابتاً في حين يتبدَّل تركيز الركازة والمنتج. وفي هذه الحالة، يكون التالي مصدوقاً:

$$\frac{dEA}{dt} = -\frac{dEA}{dt} \qquad (31.2)$$

ج. تنقص سرعة التفاعل باستمرار في هذه الناحية رغم زيادة الركازة. ويُعدّ النقص في سرعة التفاعل نتيجةً لـ: تمسُّخ الإنزيم الذي يحدُث سريعاً، مُنقصاً باستمرار تركيز الإنزيم في نظام التفاعل، أو أنّ المنتج المتكوِّن على نحو متزايد يُثبِّط نشاط الإنزيم، أو أنه يحدُث التفاعل العكسي بعد تزايد تركيز المنتج، فيحوِّل المنتج رجوعاً إلى المتفاعل البدئي.



الشكل 21.2: تطوّر التفاعل المحفّزة بالإنزيم.

وكقاعدة، تُقاس سرعة التفاعل البدئي، v_0، حالاً ما أمكن بعد بدء التفاعل، لأنه ينبغي تجنُّب التأثيرات غير المتوقعة أثناء تحليل أنشطة الإنزيم. وقد أُعطيت أسُس الخواص الحرائكية للإنزيمات في حالة الثبات من قبل *Briggs* و*Haldane* (1925) وتُدعم بالطُرز الرياضية السابقة المفترضة من قبل *Michaelis* و*Menten* (1913).

ينبغي إدخال التعاريف التالية والافتراضات في مايتعلق بالتفاعل في المعادلة 30.2:

$[E_0]$ = تركيز الإنزيم الكلي المتوافر عند بداية التحفيز

$[E]$ = تركيز الإنزيم الحُرّ غير المرتبط بمعقد الإنزيم – الركازة، EA، أي $[E] = [E_0] - [EA]$

$[A_0]$ = تركيز الركازة الكلي المتوفّر عند بداية التفاعل. وضمن هذه الشروط يكون $[E_0] \geq [A_0]$. وإنّ تركيز الركازة في أي زمن $[A]$، يساوي تقريباً $[A_0]$ لأن جزء صغير فقط من A_0 يتفاعل في التحفيز.

عند مراعاة سرعة التفاعل البدئي، v_0، يكون تركيز المنتج P صفر. وبالتالي يأخذ التفاعل في المعادلة 30.2 الشكل:

$$\frac{dP}{dt} = v_0 = k_2\,(EA) \qquad (32.2)$$

إنّ تركيز معقد الإنزيم – الركازة، $[EA]$، غير معروف ولا يمكن تعيينه تجريبياً في المعادلة 32.2. وبالتالي، يُحسب على النحو التالي: إنّ سرعة تكوّن EA، بحسب المعادلة 30.2، هي:

$$\frac{d\,EA}{dt} = k_1\,(E)\,(A_0) \qquad (33.2)$$

وسرعة تفكك EA هي:

$$-\frac{d\,EA}{dt} = k_{-1}\,(EA) * k_2\,(EA) \qquad (34.2)$$

تكون معدّلات انهيار EA وتكوّنه متعادلة ضمن شروط حالة الثبات (قارن المعادلة 31.2):

$$k_1(E)\,(A_0) = (k_{-1} * k_2)\,(EA) \qquad (35.2)$$

ولا يمكن تعيين تركيز الإنزيم الحر $[E]$ أيضاً تجريبياً على نحو سريع. وبالتالي، يُستبدل تركيز الإنزيم الحر من العلاقة السابقة ($[E] = [E_0] - [EA]$) في المعادلة 35.2:

$$k_1\,[(E_0) - (EA)]\,(A_0) = (k_{-1} * k_2)\,(EA) \qquad (36.2)$$

وبحلّ المعادلة 36.2 من أجل تركيز معقد الإنزيم – الركازة، $[EA]$، تعطي:

$$(EA) = \frac{(E_0)\,(A_0)}{\frac{k_{-1}+k_2}{k_2} + (A_0)} \qquad (37.2)$$

يمكن تبسيط حاصل ثوابت السرعة في المعادلة 37.2 عبر تعريف ثابت جديد K_m يدعى ثابت *Michaelis*:

$$(EA) = \frac{(E_0)\,(A_0)}{K_m + (A_0)} \qquad (38.2)$$

إنّ استبدال قيمة $[EA]$ من المعادلة 38.2 في المعادلة 32.2 يعطي معادلة Menten-Michaelis من أجل v_0 (السرعة البدئية للتفاعل):

$$v_0 = \frac{k_2\,(E_0)\,(A_0)}{K_m + (A_0)} \qquad (39.2)$$

تحتوي المعادلة 39.2 كمية $[E_0]$ يمكن تعيينها فقط عند وجود الإنزيم في شكل نقي. وبغرض القدرة على إجراء القياسات الحركية باستعمال الإنزيمات المشوبة، أدخل *Michaelis* و*Menten* مقاربة في المعادلة 39.2 كما يلي. في وجود زيادة كبيرة من الركازة $K_m << [A_0]$ في مقام المعادلة 39.2. ولهذا، يمكن إهمال K_m مقارنةً مع $[A_0]$:

$$v_0 = \frac{k_2\,(E_0)\,(A_0)}{(A_0)} = V \qquad (40.2)$$

هكذا، يُحصل على سرعة تفاعل من الرتبة صفر. ويتميَّز هذا التفاعل بسرعة انهيار الركازة أو تكوّن الناتج المستقل عن تركيز الركازة، أي أنّ سرعة التفاعل V تعتمد فقط على تركيز الإنزيم. ويُشار إلى هذه السرعة V بالسرعة العظمى.

يتّضح من المعادلة 40.2 أنه يجب قياس النشاط التحفيزي للإنزيم في وجود زيادة كبيرة من الركازة.

ولحذف المصطلح $[E_0]$، تُدخل V في المعادلة 39.2 فتعطي:

$$v_0 = \frac{V(A_0)}{K_m * (A_0)} \qquad (41.2)$$

عندما $[A_0] = K_m$، يُشتق التالي من المعادلة 41.2:

$$v_0 = \frac{V}{2} \qquad (42.2)$$

هكذا، يكون ثابت *Michaelis* K_m مساوياً لتركيز الركازة الذي تكون سرعة التفاعل عنده نصف قيمته العظمى. يُعدّ K_m مستقلاً عن تركيز الإنزيم. وكلما كانت قيمته K_m أقل زادت إلفة الإنزيم للركازة، أي أن الركازة ستُربط على نحو متين أكثر بالإنزيم وغالباً ما تُحوَّل إلى ناتج على نحو أكثر نجاعة. وعادةً، تكون قيم K_m ضمن المجال 10^{-2} إلى $10^{-5} mol \cdot l^{-1}$ ومن تعريف K_m:

$$K_m = \frac{k_{-1} + k_2}{k_2} \qquad (43.2)$$

ويصل K_m إلى ثابت تفكُّك الإنزيم - الركازة K_s فقط عندما

$$k_{+2} << k_{-1}$$
$$k_2 << k_{-1} \cap K_m \approx \frac{k_{-1}}{k_1} = K_S \qquad (44.2)$$

تُجمع بعض القيم للثوابت k_{+1}، k_{-1} وk_0 في (الجدول 9.2). في الحالات التـي يتخطّى فيها التحفيز خطوات كثيرة مقارنةً مع الملاحظ في المعادلة 30.2 فإنّ الثابت k_{+2} يستبدل بوضع k_0. إنّ ثابت السرعة k_{+1}، ذو قيم من رتبة 10^6 إلى 10^8 من أجل تكوين معقد الإنزيم - الركازة: في حالات قليلة يصل السرعة العظمى ($\sim 10^9\ l \cdot mol^{-1}s^{-1}$)، وخصوصاً عندما تنتشر الجزيئات الصغيرة من الركازة سريعاً خلال المحلول لتنشِّط المقر الفعّال من الإنزيم. تُعدّ قيم k^{-1} أقل على نحو ملموس في معظم الحالات، في حين تكون قيم k_0 ضمن المجال 10^1 إلى $10^6\ s^{-1}$.

الجدول 9.2: ثوابت السرعة لبعض التفاعلات المحفّزة بالإنزيم

k_0 (s^{-1})	K^{-1} (s^{-1})	k_1 ($l \cdot mol^{-1}s^{-1}$)	الركازة	الإنزيم
10^3	$4.5 \cdot 10^4$	$10^9 <$	فومارات	فوماراز
10^3		10^9	استيل كوين	استراز الاستيل كولين
	74	$5.3 \cdot 10^5$	NAD	نازعة هيدروجين الكحول (الكبد)
	3.1	$1.1 \cdot 10^7$	NADH	
10^3	74<	$10^4 \cdot 1.2 <$	ايثانول	
10^7		$5 \cdot 10^6$	H_2O_2	كتلاز
10^6	$1.4 >$	$9 \cdot 10^6$	H_2O_2	بيروكسداز
10^3	$1.5 \cdot 10^3$	$3.7 \cdot 10^6$	غلوكوز	هكسوكيناز
10^4		$5 \cdot 10^6 <$	يوريا	يوراز

الحالة الخاصة التـــي يجب مراعاتها هي عندما $K_m >> [A_0]$، التـــي تحدث عند حوالي $[A_0] < 0.05\ K_m$. إذ يمكن هنا إهمال $[A_0]$ في مقام المعادلة 39.2:

$$v_0 = \frac{k_2(E_0)(A_0)}{K_m} \qquad (45.2)$$

وبمراعاة أنّ $k_2\,[E_0] = V$، يكون:

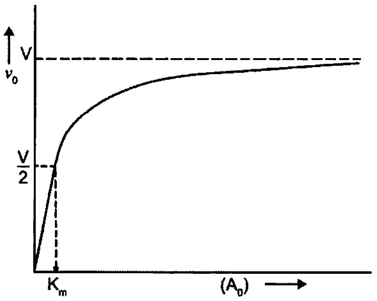
$$v_0 = \frac{V}{K_m}(A_0) \qquad (46.2)$$

في هذه الحالة تُمثّل معادلة *Menten- Michaelis* تفاعلاً من الرتبة الأولى تعتمد فيه سرعة انهيار الركازة على تركيز الركازة. وتكون الشروط التجريبية الواجب انتقاؤها مثل المعادلة 46.2 مصدوقةً عند استخدام طريقة حرائكية لتعيين تركيز الركازة (قارن 3.1.6.2).

2.1.1.5.2 تعيين (K_m و V) Determination of K_m and V

يُقاس النشاط التحفيزي للمستحضر الإنزيمي كتابع لتركيز الركازة بغرض تعيين قيم K_m وV. ويُحصّل على نتائج جيدة جداً عندما يكون $[A_0]$ في المجال $0.1\ K_m$ إلى $10\ K_m$.

يُحصل على التقويم الترسيمي للنتيجة عبر إدخال المعطيات في المعادلة 41.2. وكما يلاحظ من رسم المعطيات في (الشكل 22.2)، تتناسب المعادلة مع قطع زائد مستطيل. يعطي هذ الأسلوب بالرسم البيانـــي قيماً صحيحة للـــ K_m فقط عندما يمكن تعيين السرعة الأعظمية V على نحو دقيق.



الشكل 22.2: تعيين ثابت *Michaelis* K_m بحسب المعادلة (41.2).

تُحوَّل الصيغة 41.2 إلى صيغة خط مستقيم من أجل الاستقراء المعوَّل أكثر للسرعة V. ويستخدم كثيراً رسم *Lineweaver – Burk* الذي هو المُتبادل العكسي (مقلوب) من المعادلة 41.2:

$$\frac{1}{v_0} = \frac{K_m}{V} \cdot \frac{1}{(A_0)} + \frac{1}{V} \qquad (47.2)$$

يصوِّر (الشكل 23.2) بيانياً رسم $1/v_0$ مقابل $1/[A_0]$ ويحصل على القيمتين V وK_m من أجزاء المستقيم على الإحداثي العمودي والأفقي ($-1/K_m$) على التوالي. وعندما لا تُطابق المعطيات خطاً مستقيماً، تنحرف الجملة عن حرائك حالة الثبات المطلوبة؛ مثال، ثمّة تثبيط بزيادة الركازة أو أنّ هذه الجملة تتأثّر بالتخالف الفراغي/التجسيمي (قارن 3.1.5.2؛ الإنزيمات المتخالفة فراغياً لا تخضع لحرائك *Menten- Michaelis*).

تتمثّل السيّئة الكبيرة لرسم *Lineweaver-Burk* في احتمالية الإنحراف عن الخط المستقيم لأنّ المعطيات المأخوذة في ناحية

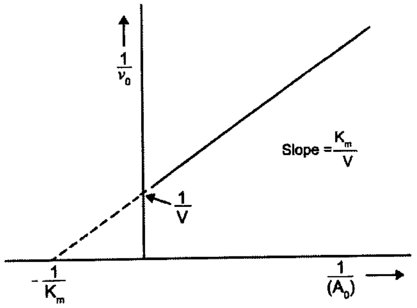
التراكيز المُشبَّعة للركازة أو عند التراكيز القليلة منها يمكن أن يُبالغ فيها. هكذا، قد تكون القيم المأخوذة من الخط المستقيم مبالغاً في تقويمها.

إنّ الإجراء الذي يعطي توزّعاً أكثر تجانساً للمعطيات على الخط المستقيم هو الإجراء المفترض من قبل *Hofstee* (رسم *Eadie – Hofstee*). ففي هذا الإجراء يُعاد ترتيب معادلة *Menten- Michaelis* 41.2، خوارزمياً إلى:

$$\text{(a)}\quad v_0(A_0) + v_0K_m = V \cdot (A_0)$$

$$\text{(b)}\quad v_0 + \frac{v_0}{(A_0)} \cdot K_m = V$$

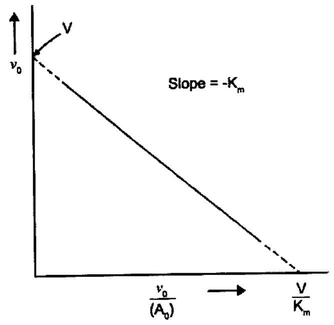
$$\text{(c)}\quad v_0 = -K_m \frac{v_0}{(A_0)} \cdot V \qquad (48.2)$$



الشكل 23.2: تعيين K_m و V (بحسب *Lineweaver* و*Burk*)

يُحصل على خط مستقيم ذي منحدر سلبـــي (الشكل 24.2) عند رسم المعادلة 48.2c باستخدام معطيات سرعة تفاعل الركازة، حيث يكون y هو v_0 و x هو $v_0/[A_0]$ ، وتتناسب أجزاء المستقيم y و x مع V و V/K_m، على التوالي.

إنّ التفاعلات وحيدة الركازة، التـــي مُهِّد لحرائكها سابقاً (مع بعض الاستثناءات، قارن 3.1.5.2) ذات الصلة الوثيقة على نحو خاص، هي التفاعلات المحفّزة بوساطة إنزيمات الّياز وإنزيمات إيزوميراز محدّدة. ويمكن عدّ الحلمهة بإنزيمات الهيدرولاز تفاعل ركازة مفردة أيضاً عندما يبقى محتوى الماء بدون تبدّل، أي عند وجوده بتركيز كبير (55.6 mol/µ). هكذا، يمكن إهمال الماء كمتفاعل.



الشكل 24.2: تعيين K_m و V (بحسب *Hofstee*)

يُعدّ تمييز جملة الإنزيم – الركازة عبر تعيين قيم K_m و V هاماً في التحليل الغذائي الإنزيمي (قارن 4.6.2) والتقويم التفاعلات الإنزيمية الحاصلة في الغذاء (مثال، الإسمرار/التلوّن البنـــي الإنزيمي لشرائح البطاطا، قارن 1.2.5.2.1) ومن أجل استعمال الإنزيمات في تصنيع الغذاء، مثال، نازعة هيدروجين الالدهيد (قارن 4.1.2.7.2).

2.1.5.2 التفاعلات بوجود ركازتين Two-Substrate Reactions

تُكتنف ركازتان أو أكثر من أجل الكثير من الإنزيمات، على سبيل المثال، التفاعلات المحفّزة بالأكسيدوريدكتاز والليغاز.

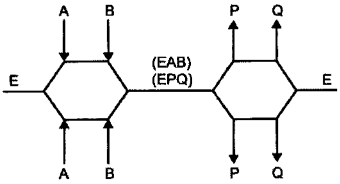
1.2.1.5.2 ترتيب ارتباط الركازة Order of Substrate Binding

يحدث ارتباط الركازتين على نحو متتال بترتيب نوعي في تفاعل الإنزيم مع ركازتين. هكذا، تُقسم آلية الارتباط إلى تحفيز يجري عبر معقد امتزاز ثلاثي (الإنزيم + ركازتين) أو عبر معقد ثنائي (الإنزيم + ركازة واحدة)، أي عندما يرتبط الإنزيم مع إحدى الركازتين المتوفرتين فقط في زمن ما.

يتكوّن معقد الإنزيم الركازة الثلاثي بطريقين. تُربط الركازتين بالإنزيم بأسلوب عشوائي ("الآلية العشوائية") أو تربطان بترتيب معروف جيداً ("الآلية المرتّبة").

$$A + B \xleftrightarrow{E} P + Q \qquad (49.2)$$

عندما يتفاعل الإنزيم "بالآلية العشوائية"، تكوّن الركازتات A وB معقد الإنزيم - الركازة الثلاثي، EAB، بأسلوب عشوائي وينفك الناتجان P وQ عشوائياً من معقد الإنزيم - الناتج الثلاثي EPQ:

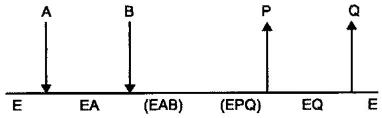


(50.1)

يُعدّ كيناز الكرياتين من العضلات (قارن 6.3.12) مثالاً عن الإنزيم الذي يتفاعل بآلية عشوائية:

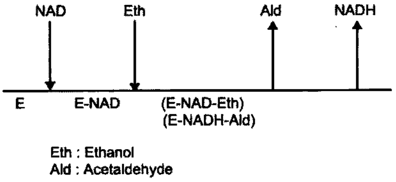
$$\xleftrightarrow{\text{Creatine + ATP}} \text{Creatine} - \text{phosphate} + \text{ADP} \qquad (51.2)$$

إنّ الارتباط أثناء تفاعل التحفيز بحسب المعادلة 49.2، في الآلية المُرتَّبة، يكون كمايلي:



(52.2)

تتفاعل نازعة هيدروجين الكحول عبر *"آلية مرتبة"*، رغم أن ارتباط الركازات NAD^+ والإيثانول يُقرَّر عبر تركيز الإيثانول. إذ تُمتصّ NAD^+ أولاً بالتراكيز القليلة (4 mmol/l):



(53.2)

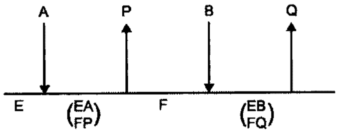
وعندما يزداد تركيز الإيثانول إلى 7-8 mmol/l، يُمتصّ الإيثانول أولاً، متبوعاً بالركازة. وعلى كل حال، لن يتغيّر ترتيب إزالة المنتجات (الأسيتالدهيد وNADH).

يتفاعل أكسيداز عديد الفينول من درنات البطاطس أيضاً *"بآلية مُرتّبة"*. يُمتص الأكسجين أولاً، متبوعاً بالركازات الفينولية. ويُعدّ الكلوروجينيك والتيروزين ركيزتين رئيستين. وإنّ إلفة الإنزيم للتيروزين أكبر وسرعة التفاعل أكبر بالمقارنة مع

حمض الكلوروجينيك. تؤثّر نسبة حمض الكلوروجينيك إلى التيروزين في الاسمرار الإنزيمي إلى حدّ ما ويُعدّ هذا مشكلةً رئيسة في تصنيع البطاطا. إذ تتكون الميلانويدينات melanoidins ذات اللون البنـــي الغامق سريعاً من التيروزين وليس من حمض الكلوروجينيك. وفي تقويم جودة تحضير البطاطا، ينبغي أيضاً مراعاة الفروق في نشاط أكسيداز الفينول ومحتوى حمض الأسكوربيك في الدرنات. فيما يتعلّق "بالإسمرار الإنزيمي". فحمض الأسكوربيك يعيق تكوين الميلانويدينات عبر قدرته على إنقاص الأورثوكينون o-quinone، الناتج البدئي للأكسدة الإنزيمية (قارن 8.5.2.1.18).

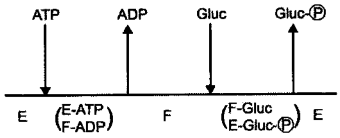
كمبدأ في التفاعلات الإنزيمية، حيث تُكتنف ناقلات المجموعات الوظيفية، تتكوَّن فقط معقدات الإنزيم – الركازة الثنائية عبر ما يدعى *"الآلية التأرجحية"*.

تُمتص الركازة بوساطة الإنزيم، E، وتتفاعل أثناء تعديل الإنزيم (تبدُّل في حالة أكسدة المجموعة البديلة، وتبدُّل في الهيئة، أو فقط تبدل في الارتباط التساهمي للمجموعة الوظيفية). ويرتبط الإنزيم المعدَّل، الذي يشار له بالحرف F، بالركازة الثانية ويحدث تفاعل ثانـــي، يُجدِّد الإنزيم البدئي، E، ويُطلق الناتج الثانـــي:



(54.2)

يتفاعل الإنزيم الحالّ للسُكّر الهيكسوكيناز عبر "الآلية التأرجية":



(55.2)

2.2.1.5.2 معادلات السرعة للتفاعل ذي الركازتين Rate Equations for a Two-Substrate Reaction

تُميِّز سرعة التفاعل هنا عبر اعتماده على متفاعلين، إمّا جزيئين من المركب نفسه أو من مركبين مختلفين. ويمكن اشتقاق معادلات السرعة عبر نفس الإجراءات المستخدمة في تحفيز الركازة المفردة. وستراعى الأشكال النهائية للمعادلات فقط.

وعندما يجري التحفيز عبر معقد الإنزيم – الركازة الثالثي EAB، تكون المعادلة العامة:

$$v_0 = \frac{V}{1 + \frac{Ka}{(A0)} + \frac{Kb}{(B0)} + \frac{Kja \cdot kb}{(A0)(B0)}} \qquad (56.2)$$

عند المقارنة مع معادلة السرعة لتفاعل الركازة المفردة (المعادلة 41.2)، يُصبح الفرق واضحاً بالتعبير عن معادلة تفاعل الركازة المفردة على النحو التالي:

$$v_0 = \frac{V}{1 + \frac{K_a}{(A_0)}} \qquad (57.2)$$

يُعرَّف الثابتان K_a وK_b في المعادلة 56.2 على نحو مضاهئ لـــ K_m، أي أنهما يعطيان التركيزين A أو B من أجل السرعة $v_0 = V/2$ بافتراض أنه، عند أي مقدار معطى، يُشبِّع الإنزيم بركازة أخرى (B أو A). إنّ كلاً من الثابتين، مثل K_m (قارن المعادلة 43.2)، مُركَّب من عدد من ثوابت السرعة. يُعدّ K_{ia} ثابت مثبط للـــ A.

عندما لا يتأثّر ارتباط ركازة واحدة بالأخرى، تشغُل كل ركازة موضع ارتباطها الخاص على الإنزيم وتكوِّن الركازتان معقد إنزيم – ركازة ثالثي بترتيب معروف (*"الآلية المرتّبة"*)، ويكون مايلي مصدوقاً:

(58.2) $K_{ia} \cdot K_b = K_a \cdot K_a$

ومن المعادلة 56.2:

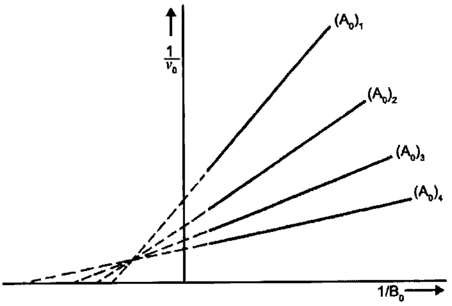
$$v_0 = \frac{V}{1 + \frac{K_a}{(A_0)} + \frac{K_b}{(B_0)} + \frac{K_a \cdot k_b}{(A_0)(B_0)}} \quad (59.2)$$

على كل حال، عندما يتكوّن معقد الإنزيم الركازة الثنائي فقط، أي ترتبط ركازة واحدة أو ناتج واحد بالإنزيم في وقت ما عبر "الآلية التأرجية"، يجب حذف المقام/القاسم $K_{ia} \cdot K_b$ لعدم وجود معقد ثالثي. هكذا تُبسَّط المعادلة 65.2 إلى:

$$v_0 = \frac{V}{1 + \frac{K_a}{(A_0)} + \frac{K_b}{(B_0)}} \quad (60.2)$$

ولتعيين ثوابت السرعة، تُقاس السرعة البدئية للتحفيز كتابع لتركيز الركازة B (أو A) من أجل عدة تراكيز من A (أو B). ويمكن التقويم باستخدام رسم *Lineweaver – Burk*. وتؤدي إعادة تشكيل المعادلة 56.2 من أجل *"الآلية العشوائية"* إلى:

$$\frac{1}{v_0} = \left[\frac{K_b}{V} + \frac{K_{ia} \cdot K_b}{(A_0)V}\right]\frac{1}{(B_0)} + \left[1 + \frac{K_a}{(A_0)}\right]\frac{1}{V} \quad (61.2)$$



الشكل 25.2: تقويم تفاعل ثنائي الركيزة، يجري خلال معقد الإنزيم الركازة الثالثي (بحسب *Lineweaver* و*Burk*). $[A_0]_1 < [A_0]_2 < [A_0]_3 < [A_0]_4$

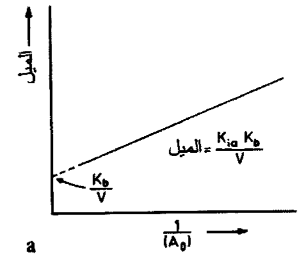
يُرسم أوّلاً $1/v_0$ مقابل $1/[B_0]$. وتُؤخذ الميلانات المناسبة ونقاط التقاطع العمودية من الخطوط المستقيمة الحاصلة عند قيم متنوعة من $[A_0]$ (الشكل 25.2):

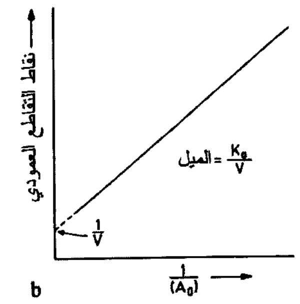
$$\text{الميل} = \frac{K_b}{V} + \frac{K_{ia}K_b}{V} \cdot \frac{1}{(A_0)}$$

$$\text{التقاطع العمودي} = \frac{1}{V} + \frac{K_a}{V} \cdot \frac{1}{(A_0)} \quad (62.2)$$

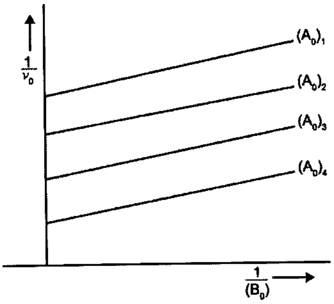
ثم ترسم مقابل $1/[A_0]$. فيحصل بهذه الطريقة على خطين مستقيمين (الشكل a26.2 وb)، مع ميلانات ونقاط تقاطع عمودية توفّر معطيات لحساب الثوابت K_a، K_b، K_{ia}، والسرعة العظمى V، وعندما يجري التحفيز خلال "الآلية التأرجحية"، ثم يُرسم $1/v_0$ مقابل $1/[B_0]$ فيعطي فصيلة من الخطوط المتوازية (الشكل 27.2) تُخضع بعدئذ للحسابات الموصوفة سابقاً.

تؤدي مقارنة الشكلين 25.2 و27.2 إلى استنتاج أنّ اعتماد سرعة التحفيز البدئي على تركيز الركازة يسمح بالتفريق بين معقّدي الإنزيم – الركازة الثنائي والثلاثي. على كل حال، ليس بالإمكان تفريق الشكل المرتّب لآلية التفاعل عن الشكل العشوائي بهذه الوسائل.





الشكل 26.2: رسم الميلانات (a) ونقاط التقاطع العمودية (b) من الشكل 25.2 مقابل $1/[A_0]$



الشكل 27.2 تقويم تفاعل الركازة الثنائية، الجاري عبر معقد الإنزيم الركازة الثنائي (بحسب *Lineweaver* و*Burk*). $[A_0]_4>[A_0]_3>[A_0]_2>[A_0]_1$

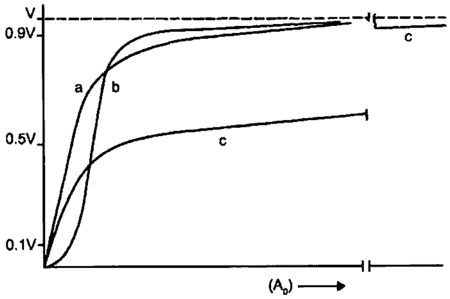
3.1.5.2 الإنزيمات التفارغية Allosteric Enzymes

لقد اطلعنا مسبقاً على بعض الإنزيمات المكوَّنة من عدد من مقدِّمات القسيمة proromers (قارن الجدول 26.1). عندما تكون نشاطات مقدمة القسيمة مستقلة عن بعضها في التحفيز، يكون حرائك *Menten- Michaelis* صدوقة، كما هو مُمهَّد له في المقاطع 1.1.5.2 و2.1.5.2. على كل حال، عندما تعمل الوُحيدات معاً، تنحرف الإنزيمات عن هذه الحرائك. وهذا صحيح خصوصاً في حالة التعاون الإيجابي عند تحفيز الإنزيم بالركازة. وفي هذا النوع من الرسم، لا يعطي v_0 مقابل $[A_0]$ منحنى القطع الزائد بل منحنى تشبُّع ذو شكل سيني (الشكل 28.2)، لهذا، تُعدّ الإنزيمات التي لا تُطيع طراز حرائك *Menten-Michaelis* مُنظّمة تفارغياً. لدى هذه الإنزيمات مقر يربط على نحو عكوس المُنظِّم التفارغي (الركازة، والركيزة المشاركة أو المركب خفيض الوزن الجزيئي) إضافةً إلى مقر فعّال ذي موضع للارتباط والتحوُّل. وكمبدأ، تُقترن الإنزيمات التفارغية عند مقرات التحكّم بالاستقلاب. المثال على هذا هو كيناز الفسفوفركتوز، رباعي القسيمات، الإنزيم الرئيس في تحلُّل السكّر. ففي تحلُّل السكر والتخمُّر الكحولي يحفِّز هذا الإنزيم فسفرة الفركتوز-6-فسفات إلى الفركتوز 6,1-ثنائي فسفات. ويُنشّط هذا الإنزيم بوساطة ركازته في وجود الـ ATP. يُدعى الارتباط المسبق الجزيء الركازة، الذي يُحسِّن ارتباط كل جزيء ركازة

تالي، بالتعاون الإيجابـــي. في حالة وجود تفاعلين مُحفزين بالإنزيم، يخضع أحدهما لحرائك *Menten- Michaelis* والآخر يُنظّم بالتأثيرات التفارغية، من الممكن تمييزها تجريبياً عبر مقارنة نسبة تركيز الركيزة اللازمة للحصول على القيمة المشاهدة لـــ 0.9 V إلى تلك اللازمة للحصول على القيمة المشاهدة 0.1 V. وتُعدّ هذه النسبة، المُشار لها بـــ R_s، قياساً لتعاونية/تشاركية التفاعل.

$$R_s = \frac{(A_0)_{0.9\,V}}{(A_0)_{0.1\,V}} \qquad (63.2)$$

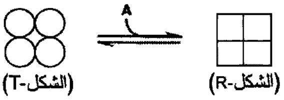
وبالنسبة لكل الإنزيمات التـــي تطيع حرائك *Menten- Michaelis*، يكون $R_s = 81$ مهما كانت قيمة K_m أو V. وتكون قيمة R_s أقل من 81 أو أكثر للإنزيمات التفارغية. إنّ $R_s < 81$ مؤشرة على التعاون الإيجابـــي. وكل جزيء ركازة، ويُدعى عادةً بالمؤثّر، يُسرّع ارتباط جزيئات الركازة التالية، ويزيد بالتالي النشاط التحفيزي للإنزيم (الحالة b في الشكل 28.2). وعندما يكون $R_s > 81$، تُظهر الجملة تعاوناً سلبياً. إذ يُنقص المؤثّر (أو المثبّط التفارغي) ارتباط جزيء الركازة التالي (الحالة c في الشكل 28.2).



الشكل 28.2: تأثير تركيز الركازة على سرعة التفاعل التحفيزي. (a) الإنزيم المطيع لحرائك *Menten- Michaelis*؛ (b) الإنزيم المنظّم تفارغياً بالتعاونية الإيجابية؛ (c) الإنزيم المنظّم تفارغياً بالتعاونية السلبية.

جرى تطوير طرازات متنوعة بغرض شرح التأثير التفارغي. وسوف يوصف الطراز المتناظر فقط، المُفترض من قبل *Mond* و*Wyman* و*Changeux* (1965) في شكله المبسّط: وخصوصاً عندما تعمل الركازة كمنظّم أو مؤثّر تفارغي إيجابـــي. وتوجد مقدمات القسيمات protomers للإنزيم التفارغي في هيئتين إستناداً على هذا الطراز، واحدةً ذات إلفة كبيرة (الشكل R) والأخرى ذات إلفة قليلة (الشكل T) للركازة. وتوجد قابلية للتحوّل بين هذين الشكلين. وثمّة تآثر بين مقدّمات القسيمات، هكذا، يُحرّض ارتباط المنظّم التفارغي عبر إحدى مقدّمات القسيمات تبدُّلاً في الهيئة في كل الوحيدات وتزيد جداً نشاط الإنزيم.

دعنا نفترض أنّ الشكلين R و T للإنزيم المكوّن من أربع مقدمات قسيمات في توازن يستند تماماً على جانب الشكل T:

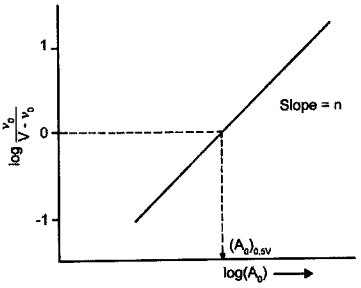


(64.2)

إنّ إضافة الركازة، المرادفة هنا للمؤثّر التفارغي، يزيح التوازن من الشكل-T ذو الإلفة القليلة إلى الشكل R النشيط تحفيزياً على نحو ملموس. ويرتفع النشاط الإنزيمي على نحو حاد بعد زيادة طفيفة فقط في تركيز الركازة على نحو غير متوقّع لأنّ جزيء الركازة الواحد ينشّط أربعة مقرات فعالة تحفيزياً. ومن الهام في هذا الطراز أن الهيئة RT غير ممكنة. ويجب أن تكون كل الوُحيدات في نفس حالة الهيئة بنفس الوقت لحفظ تناظر مقدمات القسيمات. وتُعدّ المعادلة المعطاة من قبل *Hill* عام 1913

المشتقّة من الامتصاص السينـــي sigmoidal للأكسجين من قِبل الهيموغلوبين، ملائمة للوصف الكمّي للإنزيمات المتفارغة ذات السلوك السينـــي:

$$v_0 = \frac{V(A_0)^n}{K' + (A_0)^n} \quad (65.2)$$



الشكل 29.2: التمثيل الخطي لمعادلة *Hill*.

تقول المعادلة إن سرعة التحفيز تزداد بـــ nth قوة لتركيز الركازة عندما يكون $[A_0]$ صغيراً بالمقارنة مع K. ويُعدّ مُعامل *Hill* n، قياساً للصفة السينية للمنحنـــى وبالتالي، لمدى تعاونية/تشاركية الإنزيم. وتتحوّل سرعة التفاعل إلى معادلة *Michaelis-Menten* من أجل n = 1 (الصيغة 65.1)، أي إلى المعادلة التـــي تخلو من وجود عامل التعاونية.

يُعاد ترتيب المعادلة 65.1 إلى معادلة خط مستقيم بغرض تقويم المعطيات التجريبية:

$$\log = \frac{v_0}{V - v_0} = n \log(A_0) - \log K' \quad (66.2)$$

إن ميل الخط المستقيم الحاصل عبر رسم تركيز الركازة على نحو لوغاريتم $\log[A_0]$ مقابل $\log[v_0/(V - v_0)]$ هو معامل *Hill* n، (الشكل 29.2). يُضمِّن الثابت K كل القيم K_m المكتنفة في كل خطوات ارتباط الركازة وتحوّلها. ويُحصل على قيمة K_m باستخدام تركيز الركازة، مشاراً له على النحو $[A_0]_{0.5v}$، الذي يكون معه $v_0 = 0.5$ V وضمن هذه الشروط يُشتق مايلي من الصيغة 66.2:

$$\text{(a)}\ \log \frac{0.5\,V}{0.5\,V} = 0 = n \cdot \log(A_0)_{0.5v} - \log K'$$

$$\text{(b)}\ K' = (A_0)^n_{0.5v} \quad (67.2)$$

2.5.2 تأثير المثبطات Effect of Inhibitors

يتأثّر النشاط التحفيزي للإنزيم، إضافةً إلى تركيز الركازة، بنمط المثبطات وتركيزها، أي بالمركبات التـــي تُنقص سرعة التحفيز، والمنشِّطات ذات التأثير المعاكس. إنّ الأيونات الفلزية والمركبات الفعّالة كمجموعات بديلة أو التـــي توفّر ثباتاً لهيئة الإنزيم أو لمعقّد الإنزيم – الركازة (قارن 2.3.2 و2.3.3) هي منشِّطات/مفعِّلات. ولسوف يُناقش تأثير المثبطات بتفصيل أكثر في هذا المقطع.

توجد المثبطات بين مكونات الغذاء، وتُعدّ البروتينات التـــي تثبط على نحو نوعي نشاط إنزيمات ببتيداز محددة (قارن 3.2.16)، وإنزيمات الأميلاز أو الفركتوفوراروزيداز البيتا أمثلةً عنها. إضافةً إلى هذا، يحتوي الغذاء مواد تثبط على نحو غير إنتقائي طيفاً واسعاً من الإنزيمات. فالمقوِّمات الفينولية للغذاء (قارن 5.2.18) وزيت الخردل (قارن 5.6.2.1.17) تنتمي إلى هذه المجموعة. إضافةً إلى أن الغذاء قد يلوَّث بالمبيدات وأيونات الفلزات الثقيلة والمواد الكيميائية الأخرى من البيئة الملوثة (قارن

الفصل 9) التـــي تُصبح مثبطات ضمن بعض الحالات. فينبغي مراعاة هذه الإحتمالات عند إنجاز التحليل الإنزيمي للغذاء. عادةً ما يعامل الغذاء بالحرارة (قارن 4.5.2) لكبح التفاعلات الإنزيمية غير المرغوبة. وكمبدأ، لا تستخدم المثبطات في تصنيع الغذاء. وثمّة استثناء يتمثّل بإضافة SO_2 لتثبيط نشاط الفينولاز (قارن 6.12.8).

جرى جمع معطيات كثيرة حول آلية تأثير مثبطات الإنزيم في بحث كيميائي حيوي حديث. وتغطّي هذه المعطيات شرح تأثير المثبطات على المجموعات الوظيفية للإنزيم، وتأثيرها في المقر الفعّال وتوضيح الآلية العامة المكتنفة في التفاعل المحفّز بالإنزيم (قارن 1.1.4.2).

استناداً على الاعتبارات الحرائكية، تقسم المثبطات إلى مجموعتين: المثبطات المرتبطة على نحو غير عكوس بالإنزيم وتلك المرتبطة على نحو عكوس.

1.2.5.2 التثبيط غير العكوس Irreversible Inhibition

يرتبط المثبط، في التثبيط غير العكوس، بالإنزيم على نحو تساهمي غالباً؛ فلا ينفك المعقد المتكوِّن EI:

$$E + I \xrightarrow{k_1} EI \qquad (68.2)$$

تعتمد سرعة التثبيط على ثابت سرعة التفاعل k_1 في الصيغة 68.2، وتركيز الإنزيم، [E]، وتركيز المثبط، [I]. هكذا يكون التثبيط غير العكوس تابعاً لزمن التفاعل. ولا يمكن عكس التفاعل عبر تخفيف وسط التفاعل. تخدم هذه المعايير في تمييز التثبيط غير عكوس عن ذاك العكوس.

الأمثلة عن التثبيط غير العكوس هي تفاعلات مجموعات SH لإنزيمات ما مع حمض اليودو أسيتيك:

$$\begin{aligned} &Enz-SH + ICH_2COOH \\ &\rightarrow Enz=S-CH_2-COOH+HI \end{aligned} \qquad (69.2)$$

وإنّ التفاعلات الأخرى مع المثبطات موصوفة في المقطع 1.1.4.2.

الجدول 10.2: أمثلة عن تثبيط الإنزيم العكوس

الإنزيم	رقم لجنة الإنزيم	الركازة	المثبط	نمط التثبيط[a]	K_i (mmol/l)
Glucose dehydrogenase	1.1.1.47	Glucose/NAD	Glucose-6-phosphate	C	$4.4 \cdot 10^{-5}$
Glucose-6-phosphate dehydrogenase	1.1.1.49	Glucose-6-phosphate/NADP	Phosphate	C	$1 \cdot 10^{-1}$
Succinate dehydrogenase	1.3.99.1	Succinate	Fumarate	C	$1.9 \cdot 10^{-3}$
Creatine kinase	2.7.3.2	Creatine/ATP	ADP	NC	$2 \cdot 10^{-3}$
Glucokinase	2.7.1.2	Glucose/ATP	D-Mannose	C	$1.4 \cdot 10^{-2}$
			2-Deoxyglucose	C	$1.6 \cdot 10^{-2}$
			D-Galactose	C	$6.7 \cdot 10^{-1}$
Fructose-biphosphatase	3.1.3.11	D-Fructose-1, 6-biphosphate	AMP	NC	$1.1 \cdot 10^{-4}$
α-Glucosidase	3.2.1.20	p-Nitrophenyl-α-D-glucopyranoside	Saccharose	C	$3.7 \cdot 10^{-2}$
			Turanose	C	$1.1 \cdot 10^{-2}$
Cytochrome c oxidase	1.9.3.1	Ferrocytochrome c	Azide	UC	

[a] C: تنافسي، NC: غير تنافسي وUC: لا تنافسي

2.2.5.2 التثبيط العكوس Revesible Inhibition

يتميز التثبيط العكوس بالتوازن بين الإنزيم والمثبط:

$$\text{(a)}\quad E + I \leftrightarrow EI$$

$$\text{(b)}\quad \frac{(E)\cdot(I)}{(EI)} = K_i \qquad (70.2)$$

إن ثابت التوازن أو ثابت التفكُّك لمعقد الإنزيم – المُثبّط، K_i، المعروف أيضاً بثابت المثبط، هو قياس لمدى التثبيط. فكلما انخفضت قيمة K_i، زادت إلفة المثبط للإنزيم. ومن الناحية الحرائكية، يمكن تمييز ثلاثة أنواع من التثبيط العكوس: التثبيط التنافسي، وغير التنافسي، واللاتنافسي (الأمثلة في الجدول 10.2). وحُذفت الحالات الممكنة الأخرى، مثل التثبيط التفارغي أو التثبيط غير التنافسي الجزئي في هذه الرسالة.

1.2.2.5.2 التثبيط التنافسي Competitive Inhibition

يرتبط المثبط هنا بالمقر الفعّال للإنزيم الحرّ، مانعاً بالتالي الركازة من الارتباط. هكذا، ثمّة تنافس بين الركازة والمثبط:

$$E + I \leftrightarrow EI \quad \text{(a)} \qquad E + A \leftrightarrow EA \quad \text{(b)} \qquad (71.2)$$

وبحسب نظرية حالة الثبات لتفاعل الركازة المفردة، يكون لدينا:

$$v_0 = \frac{V(A_0)}{K_m\left(1+\dfrac{(I)}{K_i}\right)+(A_0)} \qquad (72.2)$$

وفي وجود المثبطات، يُزاد ثابت *Michaelis* ظاهرياً بالعامل المضروب:

$$1+\frac{(I)}{K_i} \qquad (73.2)$$

يفيد مثل هذا التأثير في حالة تعيين الركازات الإنزيمية (قارن 3.1.6.2). وعند غياب نشاط المثبط، أي عندما $[I] = 0$ تتحول المعادلة 72.2 إلى معادلة *Menten- Michaelis* (المعادلة 41.2). ويُظهر رسم *Lineweaver-Burk* (الشكل a30.2) أن تقاطع $1/V$ مع الإحداثي العمودي هو نفسه في وجود المثبط أو غيابه، أي أنّ قيمة V لا تتأثّر رغم اختلاف مُيول/انحدارات الخطوط. وهذا يُظهر أنّ المثبط يمكن إزاحته تماماً بوساطة الركازة من المقر الفعّال للدنزيم عند وجود الركازة بتركيز كبير. وبعبارة أخرى، يمكن التغلب على التثبيط عند التراكيز الكبيرة للركازة (أنظر التطبيق في الشكل 49.2). ويمكن حساب ثابت المثبط، K_i، من نقاط التقاطع المناسبة على الإحداثيات الأفقية في (الشكل a30.2) عبر حساب قيمة K_m من تقاطع الإحداثي الأفقي عندما $[I] = 0$.

2.2.2.5.2 التثبيط غير التنافسي Non-Competitive Inhibition

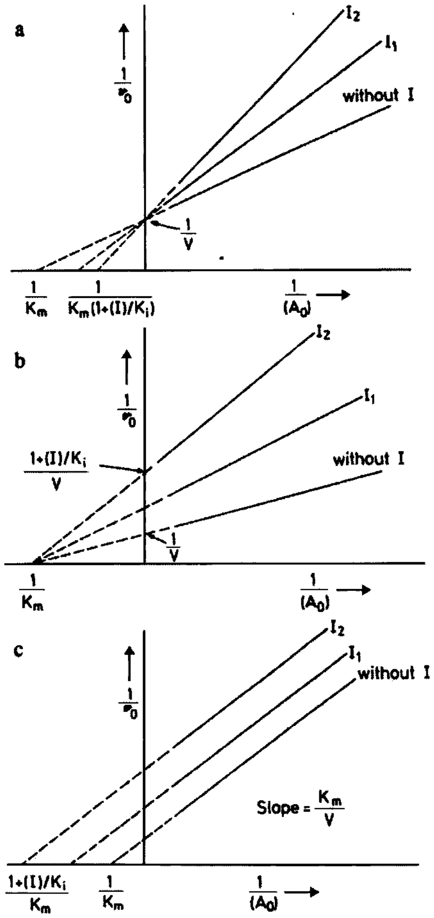
لا يرتبط المثبط غير التنافسي بالمقر الفعّال من الإنزيم بل ببعض المقرات الأخرى. ولهذا، يتفاعل المثبط على نحو متعادل مع الإنزيم الحر أو مع معقد الإنزيم – الركازة. وتحدُث بالتالي ثلاث عمليات بالتوازي:

$$\begin{aligned} &E + A \leftrightarrow EA \quad \text{(a)} \qquad E + I \leftrightarrow EI \quad \text{(b)} \\ &EA + I \leftrightarrow EAI \quad \text{(c)} \end{aligned} \qquad (74.2)$$

وبافتراض أنّ EAI وEI غير فعالين تحفيزياً وأنّ ثابتـــي التفكُّك K_i وK_{EAi} متساويين رقمياً، يُحصل على المعادلة التالية عبر تجديد ترتيب المعادلة من أجل تفاعل الركازة – المفرد في شكلها المقلوب:

$$\frac{1}{v_0}=\frac{K_m}{V}\left(1+\frac{(I)}{K_i}\right)\frac{1}{(A_0)}+\frac{1}{V}\left(1+\frac{(I)}{K_i}\right) \quad (75.2)$$

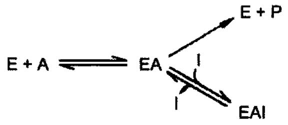
يُظهر الرسم المقلوب - المزدوج (الشكل b30.2) أنه في وجود المثبط غير التنافسي لا يُبدَّل K_m بينما تُنقص قيم V فتصبح V مثلاً $V/(1+[I]/K_i)$، أي أنه لا يمكن التغلب على التثبيط غير التنافسي عبر التراكيز الكبيرة من الركازة. ويشير هذا أيضاً إلى نقصان مقدار الإنزيم المتوفّر للتحفيز في وجود المثبط.



الشكل 30.2: تقويم التفاعل المحفَّز بالإنزيم المثبَّط بحسب *Lineweaver* و*Burk*، $(I_2) > [I_1]$ **(a)** التثبيط التنافسي، **(b)** التثبيط غير التنافسي، **(c)** التثبيط اللاتنافسي.

3.2.2.5.2 المثبط اللاتنافسي Uncompetitive Inhibition

يتفاعل المثبط في هذه الحالة مع معقد الإنزيم - الركازة فقط:



(76.2)

وبتحديد ترتيب الصيغة 76.2 في معادلة خط مستقيم، تصبح سرعة التفاعل:

$$\frac{1}{v_0} = \frac{K_m}{V}\frac{1}{(A_0)} + \frac{1}{V}\left(1 + \frac{(I)}{K_i}\right) \quad (77.2)$$

يُظهر الرسم المقلوب المزدوج (الشكل c30.2) أن كلاً من السرعة العظمى V، وK_m يتبدّلان في وجود المثبط اللاتنافسي ولكن النسبة K_m/V لا تتبدّل. وبالتالي، تكون المَيَلانات slopes متساوية في وجود مقادير كبيرة من المثبط، وتكون الخطوط المرسومة متوازية. نادراً ما يحدُث التثبيط اللاتنافسي في تفاعلات الركيزة المفردة. إنه يحدث أكثر عادةً في تفاعلات الركازتين.

من الممكن في النتيجة التصريح أنّ الأنماط الثلاثية لتثبيط العكوس قابلة للتمييز حرائكياً عبر رسم سرعة التفاعل مقابل تركيز الركازة باستخدام الإجراء المُطوّر من قِبل *Lineweaver* و*Burk* (الشكل 30.2).

3.5.2 تأثير الباهاء على نشاط الإنزيم Effect of pH on Enzyme Activity

يُعدّ كل إنزيم نشيطاً تحفيزياً فقط في مجال ضيّق لـــ pH، وكمبدأ، لكل إنزيم pH أمثل عادة بين pH 5.5 و7.5 (الجدول 11.2).

يتأثّر الباهاء الأمثل بنمط الدارئة المستخدمة في المقايسة وقوها الأيونية. وتكون أسباب حساسية الإنزيم تجاه تبدّلات الباهاء على نحو مضاعف:

a) تترابط الحساسية مع تبدّل في بنية البروتين مؤديةً إلى تمسُّخ غير عكوس

b) يعتمد النشاط التحفيزي على كمية التبدّلات الكهربائية الساكنة على المقر الفعّال الإنزيمي المتولّدة عبر المجموعات صنوانية البروتون للإنزيم (قارن 4.2.4.2).

الجدول 11.2: الباهاء المثلى للإنزيمات المتنوعة

الإنزيم	المصدر	الركازة	pH المثلى
Pepsin	المعدة	Protein	2
Chymotrypsin	البنكرياس	Protein	7.8
Papain	النباتات المدارية	Protein	7–8
Lipase	الكائنات الحية المجهرية	Olive oil	5–8
α-Glucosidase (maltase)	الكائنات الحية المجهرية	Maltose	6.6
β-Amylase	الشعير	Starch	5.2
β-Fructofuranosidase (invertase)	البندوة	Saccharose	4.5
Pectin lyase	الكائنات الحية المجهرية	Pectic acid	9.0–9.2
Xanthine oxidase	الحليب	Xanthine	8.3
Lipoxygenase, type I[a]	فول الصويا	Linoleic acid	9.0
Lipoxygenase, type II[a]	فوق الصويا	Linoleic acid	6.5

[a] انظر 2.2.7.3

بالإضافة إلى هذا، يُعدّ تأيُّن الركازات القابل للتفكك كمتأثّر بالباهاء هاماً لسرعة التفاعل. وعلى كل حال، ينبغي تعيين مثل هذه التأثيرات على نحو منفصل. وسوف تراعى هنا التأثيرات المنوه لها في (ب) فقط، مع بعض التبسيطات.

إنّ الإنزيم E، ذو الركازة A، ومعقد الإنزيم - الركازة المتكوّن EA، واعتماداً على pH، يكوّن التوازنات التالية:

$$\begin{array}{c} E^{n+1} \xleftrightarrow{-H^+} E^{n} \xleftrightarrow{-H^+} E^{n-1} \\ E^{n+1}A \xleftrightarrow{-H^+} E^{n}A \xleftrightarrow{-H^+} E^{n-1}A \end{array} \quad (78.2)$$

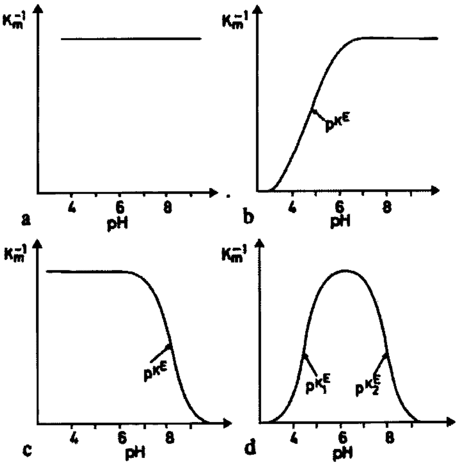
يمكن تعيين الحالات المشحونة لـــ E وEA المكتنفة في التحفيز، بمتابعة تأثير pH على V وK_m.

آ. يوضّح رسم K_m مقابل pH نمط المجموعات صِنوانية البروتون المكتنفة في ارتباط الركازة و/أو المحافظة على هيئة الإنزيم. وكمبدأ تشابه نتائج مثل هذا الرسم واحد من أربعة مبيانات تشاهد في (الشكل 31.2).

الشكل a31.2: يُعدّ K_m مستقلاً عن الباهاء في المجال 4-9. يعنـــي هذا تشكيل E^{n+1}، E^n، وE^{n-1}، أي أنّ أشكال الإنزيم المتعادلة، والمشحونة إيجاباً أو سلباً على المقر الفعّال، تستطيع ربط الركازة.

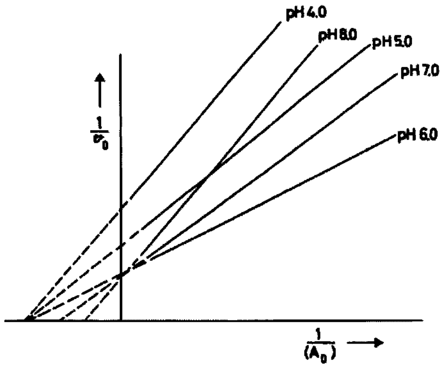
الشكلان b31.2 وc: يُعدّ K_m معتمداً على مجموعة واحدة صِنوانية البروتون، والتـــي قيمة pK لها (للمجموعة) تكون دون (الشكل b31.2) أو فوق (الشكل c31.2) التعادلية. وفي الحالة السابقة، يكون E^n وE^{n-1} الشكلان النشطان، بينما في الحالة الأخرى، يكون E^{n+1} وE^n هما شكلا الإنزيم النشطان في الارتباط بالركازة.

الشكل d31.2: يُعدّ K_m معتمداً على مجموعتين صنوانيَّتـــي البروتون؛ ويكون E^n النشط في الارتباط بالركازة.



الشكل 31.2: التأثيرات المحتملة للباهاء على ثابت *Michaelis* K_m.

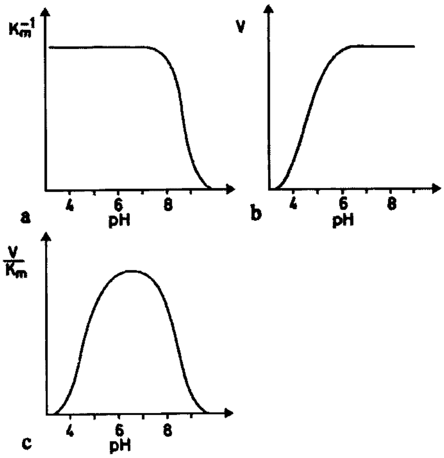
ب. يحدث اكتناف المجموعات صنوانية البروتون في تحويل معقد الإنزيم - الركازة إلى ناتج عندما يُشبَّع الإنزيم بالركازة، أي عندما تكون المعادلة 40.2 التـــي تُعرِّف V، مصدوقة (K_m >> [A_0]). وبالتالي، يوفِّر رسم V مقابل pH بالضرورة نفس الاحتمالات الأربعة الممثَّلة في (الشكل 31.2)، ويبيِّن الفرق هنا، إن المجموعات صِنوانية البروتون للمعقد EA، المكتنفة في التحوُّل إلى ناتج قد ظهرت.



الشكل 32.2: تعيين V وK_m عند قيم pH المختلفة.

سوف تُقيّس جملة الإنزيم - الركازة المفترضة وتُفسَّر بغرض الفهم الأكثر لشكل الإنزيم المكتنف في التحفيز. ولسوف نبدأ من افتراض أن المعطيات متوافرة من أجل v_0 (السرعة البدئية) كتابع لتركيز الركازة عند درجات pH عديدة، مثال، من أجل *Lineweaver* و*Burk*. يُحصل على القيمتين K_m وV من مجموعة الخطوط المستقيمة (الشكل 32.2) وتُرسم مقابل pH. إنّ

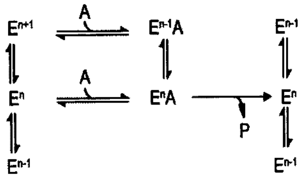
مبيان $K_m^{-1} = f(pH)$ المرسوم في (الشكل a33.2)، يُناسب (الشكل c33.2) الذي يقتضي أنّ شكلي الإنزيم (E^n) المتعادل والمشحون إيجاباً (E^{n+1}) يكونا نشيطين في الارتباط بالركازة.



الشكل 33.2: تقويم K_m و V مقابل الباهاء لحالة افتراضية.

الشكل b33.2: تُعدّ V معتمدة على مجموعة واحدة صنوانية البروتون، والتـــي قيمة pK لها تكون دون التعادلية. لهذا، ومن معقدي الإنزيم – الركازة $E^{n+1}A$ وE^nA، الموجودين في حالة توازن، يُعدّ الأخير فقط مُكتنفاً في تحويل A إلى ناتج.

في المثال المعطى سابقاً، يمكن توضيح التأثير الإجمالي للباهاء على تحفيز الإنزيم على النحو التالي:



(79.2)

يتفق هذا التمثيل الترسيمي أيضاً مع مبيان $V/K_m = f(pH)$ (الشكل c33.2) الذي يبيِّن أنّ مجموعتين صِنوانيّتـــي البروتون تُكتنفان في التفاعل المحفَّز إنزيمياً.

إنّ التعيين الدقيق لقيم pK للمجموعات صنوانية البروتون المكتنفة في التفاعلات المحفَّزة بالإنزيم يُمكن إجراؤه باستخدام مقايسات أخرى (قارن J.R.Whitaker، 1972). على كل حال، لايمكن استعراف هذه المجموعات على أساس قيم pK فقط، لأن هذه القيم عادةً ما تتأثَّر بقوة بالمجموعات المحيطة. يتَّصل بهذه المطالبة تذكُّرنا أنّ pH حمض الأسيتيك في الماء هي 4.75 في حين أن pH الأسيتون 80% هي حوالي 7. لهذا، تُراعى معطيات النشاط الإنزيمي كتابع للباهاء فقط كمعطيات تمهيدية يجب دعمها وتأكيدها بالإستقصاءات الداعمة.

4.5.2 تأثير درجة الحرارة Influence of Temperature

تُعدّ العمليات الحرارية عوامل هامة في تصنيع الغذاء وتخزينه لأنها تسمح بالتحكم بالتبدلات الكيميائية والإنزيمية والمكروبية. ويمكن تأجيل التبدلات غير المرغوبة والإنزيمية أو تثبيط التبدلات غير المرغوبة عبر أو إيقافها عبر التخزين بالتبريد، وقد تسرِّع المعاملة بالتسخين التفاعلات الكيميائية والإنزيمية المرغوبة أو تمنع التغيرات غير المرغوبة بتثبيط الإنزيمات أو الكائنات الحية المجهرية. يُعلم (الجدول 12.2) حول تدهور الجودة الحادث بوساطة الإنزيمات التـــي يُمكن إزالتها، مثال، بإزالة نشاطها حرارياً.

الجدول 12.2: إزالة تنشيط الإنزيمات حرارياً لمنع تدهور جودة الغذاء

الناتج الغذائي	الإنزيم	فقدان الجودة
منتجات البطاطا، منتجات التفاح	Monophenol oxidase	إسمرار إنزيمي
البازلاء نصف الناضجة	Lipoxygenase, peroxidase	عيوب النكهة، ابيضاض
منتجات السمك	Proteinase, thiaminase	القوام (إماعة، تسييل)، فقدان الفيتامين B_1
البندورة المهروسة	Polygalscturonase	القوام (إماعة، تسييل)
منتجات المشمش	β-Glucosidase	عيوب لونية
رقائق الشوفان	Lipase, lipoxygenase	عيوب النكهة (الطعم المر
بروكولي (القنبيط)	Cystathionune	طعم غير مرغوب
القرنبيط	β-Lyase (xystine-lyase)	

تُعدّ درجة الحرارة والزمن متثابتين مسؤولين عن تأثيرات المعاملة الحرارية. فينبغي انتقاؤهما بحذر للتأكد من التبدّلات الضرورية، مثال، يُعدّ قتل الجراثيم المُمرضة مضموناً، ولكن مع مراعاة جعل التبدلات غير المرغوبة مثل تدرُّك الفيتامينات قليلة ما أمكن.

1.4.5.2 التأثيرات المعتمدة على الزمن Time Dependence of Effects

لقد جرى مناقشة سرعات التفاعل للأنماط المختلفة من التفاعلات الإنزيمية في المقطع 1.5.2. يمكن وصف إزالة (تثبيط) فعالية الإنزيمات وقتل الكائنات الحية المجهرية كتفاعل من المرتبة الأولى:

$$c_t = c_0 e^{-kt} \tag{80.2}$$

حيث c_0 وc_t = التركيزين (النشاطين، عدد الجراثيم) عند الزمنين 0 وt، وk = ثابت السرعة للتفاعل. ومن أجل c_t و t ينتُج من المعادلة 80.2:

$$\log c_t = -\frac{k}{2{,}3} \cdot t + \log c_0 \tag{81.2}$$

$$t = \frac{2{,}3}{k} \log \frac{c_0}{c_t} \tag{82.2}$$

$c_0/c_t = 10$ يعطي:

$$t = \frac{2{,}3}{k} = D \tag{83.2}$$

إن ما تُدعى "القيمة D" تمثّل الزمن اللازم لإنقاص التركيز البدئي (النشاط، عدد الجراثيم) بقوة عشرة. إنها تشير إلى درجة الحرارة المحددة المصرِّح عنها في كل حالة. على سبيل المثال: العصوية الشمعية *Bacillus cereus* $D_{121°C} = 2.3s$، المطثية الوشيقية *Clostridium botulinum* $D_{121°C} = 12.25s$ ومن أجل عملية المعاملة بالتسخين، تسمح القيمة D بالتعيين السهل لزمن الإمساك اللازم لإنقاص عدد الجراثيم إلى مستوى محدَّد. فإذا كان ينبغي إنقاص عدد العصوية الشمعية أو المطثية الوشيقية في بعض الأغذية بسبعة قوىً عشرية، يكون زمناً الإمساك المطلوبان $2.3 \times 7 = 16.1$ s و$12.25 \times 7 = 85.8s$.

2.4.5.2 التأثيرات المعتمدة على درجة الحرارة Temperature Dependence of Effects

هناك علاقة حول اعتماد سرعة التفاعل على درجة الحرارة. يُعبَّر عنها بمعادلة *Arrhenius*:

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT} \tag{84.2}$$

حيث k = ثابت السرعة لسرعة التفاعل، E_a = طاقة التنشيط، R = ثابت الغاز العام وA = عامل *Arrhenius*. وتُعدّ

معادلة *Arrhenius* مقاربة لشكل العلاقة بين k وT. وبحسب نظرية حالة التحول (قارن 1.2.2)، يحوَّل A عبر الحالة النشطة $A^{\#}$ إلى P. ويُعدّ A و$A^{\#}$ في توازن:

$$A \underset{K_{-1}}{\overset{K_1}{\longleftrightarrow}} A^{\neq} \rightarrow P \quad (85.2)$$

ومن أجل سرعة التفاعل ينتُج:

$$k = M \cdot \frac{A}{A^{\neq}} = M \cdot \frac{k}{k^{-1}} = M \cdot K^{\neq} \quad (86.2)$$

حيث:

$$(87.2)\ M = \frac{K_B \cdot T}{h} = \frac{R \cdot T}{N_A \cdot h}$$

($k^{\#}$ ثابت التوازن، k_B ثابت *بولتزمان*، h: ثابت *بلانك*، N_A: عدد *أفوغادرو*).

ومن أجل ثابت التوازن يتبع:

$$K^{\neq} = e^{-\Delta G^{\neq}/RT} \quad (88.2)$$

وينتج من أجل ثابت التوازن:

$$k = \frac{k_B \cdot T}{h} e^{-\Delta G^{\neq}/RT} \quad (89.2)$$

ومن أجل سخانة التنشيط الحر:

$$\Delta G^{\neq} = -RT \ln \frac{k \cdot h}{k_B \cdot T} \quad (90.2)$$

عندما يكون k معروفاً لأي درجة حرارة، يمكن حساب $\Delta G^{\neq}$ بحسب المعادلة 90.2. إضافة أن ما يلي يُعدّ مصدوقاً:

$$(91.2)\ \Delta G^{\neq} = \Delta H^{\neq} - T\Delta S^{\neq}$$

ويؤدي التوليف مع المعادلة 90.2 إلى:

$$-RT \ln \frac{k \cdot h}{k_B \cdot T} = \Delta H^{\neq} - T\Delta S^{\neq} \quad (92.2)$$

و

$$\log \frac{k}{T} = -\log \frac{h}{k_B} - \frac{\Delta H^{\neq}}{2.3RT} + \frac{T\Delta S^{\neq}}{2.3R} \quad (93.2)$$

من الممكن تعيين $\Delta H^{\neq}$ تخطيطياً استناداً على المعادلة السابقة عندما يكون k معروفاً من أجل درجات حرارة عديدة ويُرسم لوغارتم k/T مقابل 1/T ويُمكن حساب $\Delta S^{\neq}$ من المعادلة 91.2 عندما يكون $\Delta G^{\neq}$ و$\Delta H^{\neq}$ معروفين.

يُحتوى اعتلاج entropy التنشيط في عامل A *Arrhenius* كما هو ملاحظ من مقارنة معادلة *Arrhenius* التجريبية 84.2 مع المعادلة 89.2 التـــي تستند على فرضية حالة الثبات:

$$(a94.2)\ k = A \cdot e^{-E_a/RT}$$

$$k = \frac{k_B}{h} \cdot e^{-\Delta s^{\neq}/R} \cdot T \cdot e^{-\Delta H^{\neq}/RT} \quad (b94.2)$$

وتتصل طاقة التنشيط E_a واعتلاج التنشيط $\Delta H^{\neq}$ بعضها بالأخرى كمايلي:

$$\frac{d\ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \qquad (95.2)$$

$$\frac{d\ln k}{dT} = \frac{1}{T} + \frac{\Delta H^{\neq}}{RT^2} = \frac{RT + \Delta H^{\neq}}{RT^2} \qquad (96.2)$$

$$(97.2)\ E_a = \Delta H^{\neq} + RT$$

يمكن تعيين طاقة التنشيط لمعادلة *Arrhenius* باستخدام رسومات لوغارتم k مقابل 1/T. ومن أجل التفاعلات المحفّزة بالإنزيم يكون 60 – 10 E_a، وتكون هذه القيمة 150-50 من أجل التفاعلات الكيميائية، ويتطلب الأمر 350-250 كيلوجول/مول، من أجل إزالة فعالية الإنزيمات، ونشر البروتينات المطوية، وقتل الكائنات الحية المجهرية.

قد تعتمد طاقة التنشيط على الركازة من أجل الإنزيمات القادرة على تحويل أكثر من ركازة أو مركب إلى ناتج. المثال على هذا هو نازعة هيدروجين الكحول، الإنزيم الهام في تكوين العبير في البازلاء شبه الناضجة (الجدول 13.2). تتأثّر طاقة التنشيط للتفاعل العكسي في هذه الحالة قليلاً فقط، بالركازة.

الجدول 13.2: نازعة هيدروجين الكحول من بذور البازلاء: طاقة التنشيط لنازعة هيدروجين الكحول واختزال الألدهيد

الكحول	E_a (kJ · mole^{-1})	الألدهيد	E_a (kJ · mole^{-1})
Ethanol	20		
n-Propanol	37	n-Propanal	20
2-Propenol	18		
n-Butanol	40	n-Butanal	21
n-Hexanol	37	n-Hexanal	18
2-trans-hexenol	15	2-trans-Hexenal	19
		2-trans-Heptenal	18

وبمراعاة اعتماد ثابت السرعة k على درجة الحرارة في الصيغة 80.2، يؤدي تطبيق التعبير من معادلة *Arrhenius* إلى:

$$c_1 = c_0 \cdot e^{-k_0 \cdot t \cdot e^{-E_a/RT}} \qquad (98.2)$$

ومن أجل تأثير الثابت ينتُج:

$$\frac{c_t}{c_0} = \text{const.} = e^{-k_0 \cdot t \cdot e^{-E_a/RT}} \qquad (99.2)$$

و

$$\ln t = +\frac{E_a}{RT} + \text{const} \qquad (100.2)$$

عند رسم اللوغاريتم الطبيعي للزمن ln t مقابل 1/T، تنتُج مجموعة من الخطوط المتوازية لكل طاقات التنشيط المختلفة E_a ويكون كل خط من هذه المجموعة مناسباً لتأثير ثابت c_t/c_0 (قارن المعادلة 99.2) (الشكل 34.2)

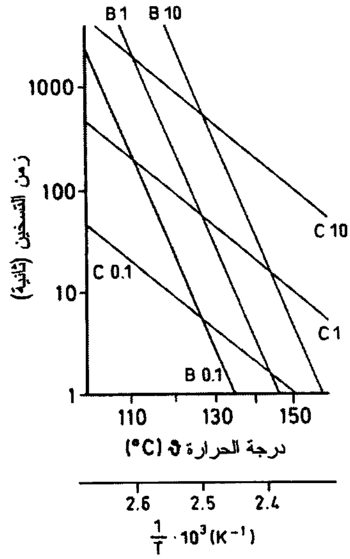
ويُفضّل أحياناً بالنسبة للمجالات الضيقة جداً من درجة الحرارة، المبيانُ الذي يمثّل لوغارتم t مقابل درجة الحرارة δ (في الدرجات المئوية):

$$(101.2)\quad \log\frac{t}{t_B} = -\frac{E_a}{2.3R \cdot T_B \cdot T}(\vartheta - \vartheta_B) = \frac{1}{z}(\vartheta - \vartheta_B)$$

حيث t_B الزمن المرجعي وT_B أو δ_B درجة الحرارة المرجعية في الكلفين K والدرجة المئوية على التوالي. ومن أجل لوغارتم

t/t_B يكون مايلي مصدوقاً:

$$z = \frac{2.3R \cdot T_B \cdot T}{E_a} \qquad (102.2)$$



الشكل 34.2: خطوط تساوي التأثيرات البيولوجية الدقيقة والكيميائية للحليب المعامل بالتسخين (الخطوط B10، B1، وBO.1 تناسب النقصان في الأبواغ الأليفة للحرارة بقوة عشرية 90، 9 و1 مقارنةً مع العبء البدئي؛ وتتناسب الخطوط C10، C1، وCO.1 مع تدرُّك الثيامين 30%، 3% و0.3%؛ بحسب *Kessler*، 1988)

إنّ القيمة z هذه، المستخدمة في الممارسة، تفيد بأنّ زيادة درجة الحرارة بالدرجات المئوية اللازمة لإنجاز تأثير معيَّن فقط في عشر الزمن اللازم عادةً عند درجة الحرارة المرجعية. على كل حال، وبسبب اعتماد القيمة z على درجة الحرارة (المعادلة 101.2)، يمكن توقُّع الخطِّيّة لمجال ضيّق جداً فقط من درجات الحرارة. لهذا، يُعدّ الرسم بحسب المعادلة 100.2 محبَّذاً أكثر.

عادةً ما يوصف تأثير العمليات الحرارية في النشرات باستعمال القيمة Q_{10}. فهذه القيمة تشير إلى النسبة بين سرعات التفاعل عند درجات الحرارة $\delta + 10(°C)$ و$\delta(°C)$:

$$Q_{10} = \frac{k_{\vartheta+10}}{k_\vartheta} = \frac{t_\vartheta}{t_{\vartheta+10}} \qquad (103.2)$$

ويُظهر توليف الصيغتين 101.2 و103.2 شكل العلاقة بين القيمة Q_{10} وقيمة z:

$$\frac{\log Q_{10}}{10} = \frac{E_a}{2.3RT^2} = \frac{1}{z} \qquad (104.2)$$

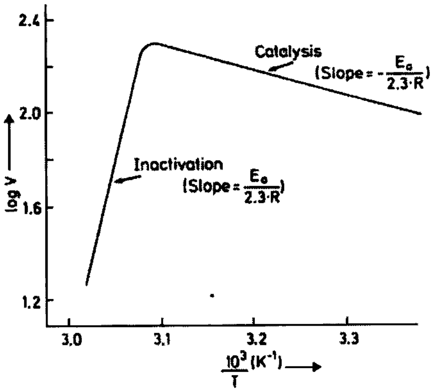
3.4.5.2 درجة الحرارة المُثلى Temperature Optimum

خلافاً للتفاعلات الكيميائية الشائعة، تُظهر التفاعلات المحفّزة بالإنزيم ونموّ الكائنات الحية المجهرية مايُدعى بدرجة الحرارة المُثلى، وهي الحد الأعظمي المعتمد على درجة الحرارة الناتج من تراكُب تأثيرين متعاكسين لهما طاقتـــا تنشيط مختلفتان جداً (قارن 2.4.5.2):

- زيادة في سرعة التفاعل أو النمو
- زيادة في سرعة إزالة التنشيط أو القتل

بالنسبة لحلمهة النِشا بوساطة الأميلاز الألفا المكروبية، فإنّ طاقتـــي التنشيط التاليتين، الواقعتين بين الحدود المصرَّح عنها في المقطع 2.4.5.2. جرى اشتقاقهما من مثال مِبيان Arrhenius (الشكل 35.2):

- E_a (الحلمهة) = $20\ kJ \cdot mol^{-1}$
- E_a (إزالة النشاط) = $295\ kJ \cdot mol^{-1}$



الشكل 35.2: ألفا أميلاز الفطري. حلمهة الأميلوز مقابل درجة الحرارة. مِبيان *Arrhenius* لتقييم طاقة نشاط تحفيز الإنزيم وإزالة نشاط الإنزيم؛ V = سرعة التفاعل الإجمالي.

وكنتيجة للفرق في طاقتـــي التنشيط، تكون سرعة إزالة نشاط الإنزيم أسرع كثيراً بزيادة درجة الحرارة مقارنةً مع سرعة تحفيز الإنزيم. ويمكن الحصول على السرعات النسبية التالية (الجدول 14.2) استناداً على طاقتـــي التنشيط للمثال السابق. إن زيادة δ من 0 إلى 60°م يزيد سرعة الحلمهة بمضروب/عامل 5، بينما تُعجِّل سرعة إزالة النشاط أكثر من 10 قوى عشرية.

الجدول 14.2: نشاط الأميلاز الألفا كمُتأثِّر بدرجة الحرارة: السرعات النسبية للحلمهة ولإزالة نشاط الإنزيم

درجة الحرارة (°م)	السرعة النسبية[a]	
	الحلمهة	إزالة النشاط
0	1.0	1.0
10	1.35	$1.0 \cdot 10^{2}$
20	1.8	$0.7 \cdot 10^{4}$
40	3.0	$1.8 \cdot 10^{7}$
60	4.8	$1.5 \cdot 10^{10}$

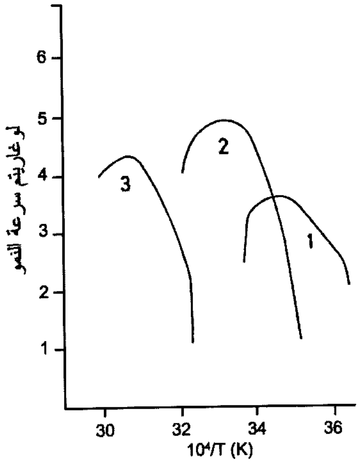
[a] إنّ طاقات التنشيط $20\ kJ \cdot mol^{-1}$ للحلمهة و$295\ kJ \cdot mol^{-1}$ لإزالة نشاط الإنزيم جرى استخدامها للحساب وفقاً لــ *Whitaker* (1972).

يتبع نمو الكائنات الحية المجهرية اعتماداً مشابهاً على درجة الحرارة ويمكن رسمه أيضاً بحسب معادلة *Arrhenius* (الشكل 36.2) عبر استبدال القيمة k بسرعة النمو وافتراض E_a أنها القيمة المرجعية μ لدرجة حرارة النمو.

من أجل المحافظة على جودة الغذاء، تُعدّ المعرفة التفصيلية حول العلاقة بين سرعة النمو المكروبـــي ودرجة الحرارة هامة لإجراءات الإنتاج المُثلى (التسخين، والتبريد، والتجميد).

إنّ طاقات التنشيط المختلفة جداً لقتل الكائنات الحية المجهرية وللتفاعلات الكيميائية الطبيعية عزّزت نزعة التكنولوجيا الغذائية باتجاه استخدام إجراءات الإنتاج بدرجة حرارة عالية ووقت قصير (HTST). وتستند هذه على نتائج أنّه في درجات

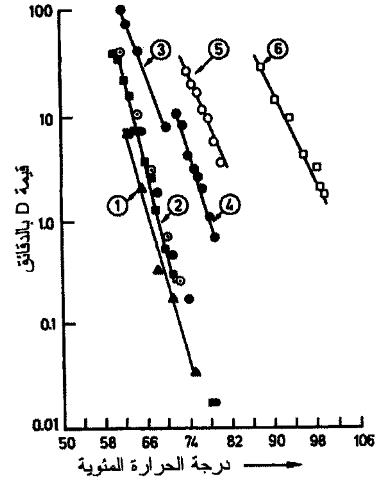
الحرارة الأعلى تكون سرعة القتل المرغوبة للكائنات الحية المجهرية أكبر من وقوع التفاعلات الكيميائية غير المرغوبة.



الشكل 36.2: سرعة النمو ودرجة الحرارة من أجل (1) الكائنات الحية المجهرية القرّيّة (*الضمّة VibrioAF-1*)، (2) أليفة الإعتدال (*الإشريكية القولونية E.coli K-12*) و(3) أليفة الحرّ (*العصوية الشمعيّة Bacillus cereus*) (بحسب *Herbert*، 1989).

4.4.5.2 الثبات الحراري Thermal Stability

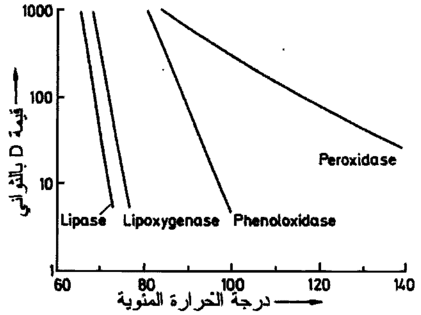
يُعدّ الثبات الحراري للإنزيمات قابلاً جداً للتغير. فبعض الإنزيمات تفقد نشاطها التحفيزي عند درجات الحرارة المنخفضة، في حين أنّ بعضها الآخر قادر على الصمود – على الأقل لفترة قصيرة من الزمن – تجاه المعاملة الحرارية الأشدّ. وفي حالات قليلة يُعدّ ثبات الإنزيم أقل في درجات الحرارة المنخفضة مقارنةً مع مجال درجات الحرارة الوسطى.



الشكل 37.2: إزالة نشاط إنزيمات الحليب حرارياً. (1) الليباز (مدى إزالة النشاط 90%)، (2) الفسفاتاز القلوية (90%)، (3) الكتلاز (80%)، (4) الزانثين أكسيداز (90%)، (5) البيروكسيداز (90%)، و(6) فسفاتاز الحمض (99%).

يُعدّ الليباز والفسفاتاز القلوية في الحليب حساسين للحرارة (الشكل 37.2)، في حين يُعدّ فسفاتاز الحمض ثابتاً نسبياً. لهذا، تستخدم الفسفاتاز القلوية لتمييز الحليب الخام عن المبستر لسهولة تعيين نشاطها مقارنةً مع الليباز. ويُعدّ البيروكسيداز، من كل الإنزيمات في درنة البطاطا (الشكل 38.2)، الأقل تثبيطاً بالحرارة. وعادةً ماتوجد نماذج إزالة النشاط هذه بين الإنزيمات في الخضار. ويكون البيروكسيداز، في مثل هذه الحالات، مُشعراً ملائماً للتحكم في زوال النشاط الإجمالي لكل الإنزيمات، مثال،

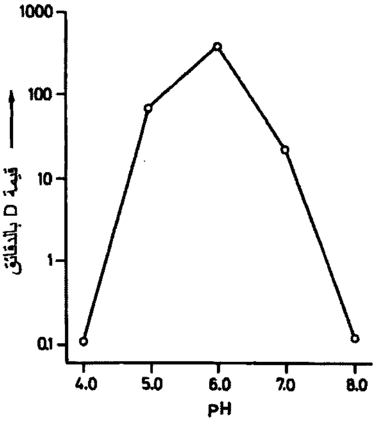
في تقويم كفاية عملية السلق blanching. على كل حال، ترمي التطورات الجديدة إلى الحدّ من زوال نشاط الإنزيم لمثل هذه الإنزيمات المسؤولة عن تدهور الجودة أثناء التخزين. على سبيل المثال، بذور البازلاء شبه الناضجة التـي يُعدّ فيها الليبوكسيجيناز مسؤولاً عن التلف. على كل حال، إنّ الليبوكسيجيناز حسّاسة أكثر للبيروكسيداز، وبالتالي تتطلب سلقاً كافياً ولكن لطيفاً في إزالة نشاط الليبوكسيجيناز فقط. فليس من الضروري إزالة نشاط البيروكسيداز.



الشكل 38.2: إزالة نشاط الإنزيمات الموجودة في درنة البطاطا (بالحرارة).

إنّ كل التبدّلات التـي تحصل في البروتينات المُمهَّد لها في المقطع 4.2.4.1 تحدث أيضاً أثناء تسخين الإنزيمات. وتُلاحظ النتائج في حالة الإنزيمات على نحو أسرع لأنّ التبدُّل الطفيف في الهيئة عند المقر الفعّال يؤدي إلى فقدان إجمالي للنشاط الإنزيمي.

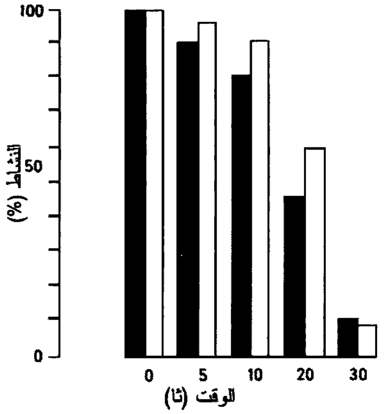
تعتمد سرعة إزالة نشاط الإنزيمات والكائنات الحية المجهرية أو سرعة قتلها على عوامل عديدة. أهمها الباهاء. تُمسخ الليبوكسيجيناز المعزولة من بذور البازلاء (الشكل 39.2) على نحو بطيء جداً عند نقطة تساويها الكهربـي (pH 5.9) كما يحدُث مع أنزيمات أخرى كثيرة



الشكل 39.2: ليبوكسيجيناز بذور البازلاء. مدى إزالة النشاط عند 65°م كمتأثر بالباهاء

يحتوي (الجدول 21.2) قائمة من إنزيمات البروتيناز المفيدة تقنياً وعلى ثباتها الحراري. على كل حال، عيِّنت هذه المعطيات استعمال الإنزيمات المعزولة. وقد لاتكون هذه قابلة للسريان على نفس الإنزيمات في الغذاء لأن، الإنزيم عادةً ما يكون أكثر ثباتاً بكثير في بيئته الطبيعية في الغذاء، وفي دراسات إضافية، متعلقة جداً بانتقال الحرارة في الغذاء، جرى تطوير بعض الإجراءات الناجحة لحساب درجة زوال نشاط الإنزيم استناداً على معطيات الثبات الحراري للإنزيمات المعزولة. ثمّة مثال عن التوفيق بين النتائج المحسوبة والتجريبية في (الشكل 40.2).

يمكن تجديد ظهور نشاط البيروكسيداز جزئياً أثناء تخزين الخضار الخاضعة سابقاً لعملية سلق لإزالة نشاط الإنزيمات. ولايُعرف سبب تجديد حدوث هذا النشاط، الملاحظ أيضاً مع الفسفاتاز القلوية في الحليب.



الشكل 40.2: سلق البازلاء نصف الناضجة عند 95°م؛ إزالة نشاط الليبوكسيجيناز (بحسب *Svensson*، 1977 ■ الموجودة تجريبياً، □ المحسوب)

تسلك الإنزيمات سلوكاً مختلفاً تحت نقطة التجمد. تعتمد تبدّلات النشاط على نمط الإنزيم وعلى عدد من العوامل الأخرى التـــي تُعدّ معاكسة جزئياً. يتأثّر النشاط على نحو إيجابـــي بزيادة تركيز الإنزيم والركازة بسبب تكوين بلورات الجليد. وقد يُحدث التبدّل الإيجابـــي أو السلبـــي بسبب تبدّلات pH. ويؤدي تزايد اللزوجة في الوسط إلى تبدلات سالبة بسبب تقييد انتشار الركازة. وفي الغذاء المتجمِّد كلياً (T < درجة حرارة تحوّل الطور T_g'، قارن 3.3.0 والجدول 8.0)، الحالة التـــي تحصل فقط أثناء التجميد الشديد، يتوقف النشاط التحفيزي على نحو مؤقت. وهناك بعض الإنزيمات يجري تخريبها على نحو متعذّر العكس بالتجميد.

5.5.2 تأثير الضغط Influence of Pressure

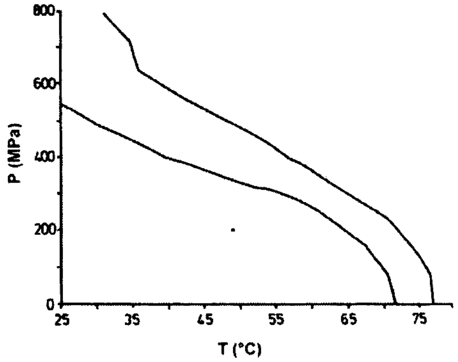
إنّ تطبيق الضغط الكبير يثبط نمو الكائنات الحية المجهرية ونشاط الإنزيمات. يسمح هذا بحماية المغذّيات الحسّاسة والمواد العبيرية في الأغذية. وتُسوَّق الآن بعض المنتجات المحفوظة بهذه الطريقة اللطيفة، وتُعدّ الكائنات الحية المجهرية حسّاسة نسبياً للضغط الكبير بسبب تثبيط نموّها في الضغوط 300-600 ميغابار (MPa) وإنّ قيم pH المنخفضة تزيد هذا التأثير. ولكن الأبواغ الجرثومية تقاوم ضغوط > 1200 MPa.

على النقيض من المعاملة بالحرارة، لا يُهاجِم الضغط الكبير البنية الأولية للبروتينات في درجة حرارة الغرفة. تتخرَّب فقط جسور الهيدروجين والروابط الأيونية والتآثرات الكارهة للماء. وتتفكك البنـــى الرباعية إلى وُحيدات بوساطة الضغوط المنخفضة (<150 MPa). أمّا الضغوط الأكبر (<1200 MPa) فتبدِّل البنية الثالثية وتخرِّب الضغوط الكبيرة جداً جسور الهيدروجين التـــي تثبِّت البنية الثانوية. وتُبدِّل إماهة البروتينات أيضاً الضغط الكبير لأنّ جزيئات الماء تُضغط في تجاويف موجودة في داخل البروتينات الكارهة للماء. وعموماً، تُمسخ البروتينات على نحو غير عكوس في درجة حرارة الغرفة بتطبيق ضغوط تفوق 300 MPa في حين تُسبِّب الضغوط المنخفضة تبدلات عكوسة فقط، في بنية البروتين.

في حالة الإنزيم، فإن التبدلات في الترتيب التجسيمي/الفراغي وحركية ثمالات الحمض الأمينـــي المشاركة في التحفيز، تؤدي إلى فقدان النشاط. وبرغم هذا، عادةً ما يُطلب ضغط كبير نسبياً لتثبيط الإنزيمات. ولكن الضغط المطلوب يمكن إنقاصه بزيادة درجة الحرارة، كما هو ملاحظ في (الشكل 41.2) من أجل الأميلاز الألفا. وفي حين يكون الضغط 500 MPa مطلوباً

عند 25°م لإزالة نشاط الإنزيم بثابت سرعة (التفاعل من المرتبة الأولى) $k = 0.01\ min^{-1}$، فإن الضغط اللازم عند 50°م هو MPa 340 فقط.

من الملاحظ أيضاً إمكانية تنشيط الإنزيمات عبر تبدلات هيئة السلسلة عديدة الببتيد، التـي يُبدأ بها خصوصاً بالضغوط المنخفضة حوالي MPa 100. وبتطبيق تقنية الضغط لإنتاج الغذاء الثابت، يُعرّض النسيج السليم، وليس الإنزيمات المعزولة، إلى ضغط كبير. هكذا، يزداد نشاط الإنزيم بدلاً من نقصانه عند تفكيك الخلايا أو الأغشية مع إطلاق الإنزيم و/ أو الركازة.



الشكل 41.2: مبيان الضغط – درجة الحرارة لحرائك إزالة نشاط الأميلاز الألفا من العصوية الرقيقة Bacillus subtilis عند pH 8.6 (بحسب *Ludikhuyze* وزملاؤه، 1997). مجال ثوابت السرعة: $k = 0.01\ min^{-1}$ (الخط الأسفل) إلى $k = 0.07\ min^{-1}$ (الخط الأعلى)

هنا بعض الأمثلة لبيان الضغوط المطلوبة لتثبيط نشاط الإنزيم الذي يؤثر سلبياً في جودة الأغذية.

– يسبب إستزاز ميثيل البكتين pectin methylesterase (EC 3.1.1.11) تلبُّد حمض البكتيك (قارن 13.2.2.7.2) في عصير البرتقال وتُنقص قوام منتجات البندورة. ويبلُغ زوال النشاط غير العكوس لهذا للإنزيم في عصير البرتقال 90% عند الضغط MPa 600. ويُعد هذا الإنزيم في البندورة رغم ذلك أكثر ثباتاً، تسبب زيادة درجة الحرارة إلى 59-60°م إزالة النشاط عند MPa 400، وعند MPa 100 بعد إزالة أيونات الكالسيوم Ca^{2+}.

– تُحرِّض إنزيمات البيروكسيداز (EC 1.11.1.3) التبدّلات العبيرية غير المرغوبة في الأغذية النباتية. ويصل زوال نشاط الإنزيم في الفاصولياء الخضراء green beans 88% في غضون 10 دقائق بعد المعاملة بالضغط MPa 900. ويهبط نشاط هذا الإنزيم في البرتقال على نحو مستمر إلى 50% في الضغوط التـي تفوق MPa 400 (32°م). على كل حال، تزيد الضغوط الكبيرة جداً النشاط عند درجة الحرارة 32-60°م. ومن الممكن للضغط الكبير أن يمسخ البيروكسيداز إلى حفّاز الهيم (قارن 7.1.2.7.3).

– الليبوكسيجيناز من فول الصويا (قارن 2.2.7.3). جرت تثبيط هذا الإنزيم خلال 5 دقائق عند pH 8.3 بضغط يصل حتـى MPa 750 ودرجات حرارة ضمن المجال 0-75°م. وأُنقصت ثباتية الضغط بإمرار الغاز CO_2 وإنقاص pH إلى 5.4.

- تتطلب إنزيمات أكسيداز عديد الفينول (قارن 3.3.0) في الفطر والبطاطا ضغوطاً MPa 900-800 لإزالة نشاطها. وإنّ إضافة الغلوتاثيون (5 ميليمول/ل) تزيد حساسية إنزيم الفطر للضغط. وتُدعم التثبيط في هذه الحالة بوضوح باختزال الروابط ثنائية السلفيد.

6.5.2 تأثير الماء Influence of Water

تحتاج الإنزيمات أن تُماه إلى حد معيَّن لتطوير نشاطها. لقد جرى تعيين إماهة الليزوزيم مثلاً بمقياس طيف تحت الحمراء IR والرنيـن النووي المغناطيسي NMR. وكما يلاحظ في (الجدول 15.2)، أولاً المجموعات القطبية المشحونة لهيدريت السلاسل

الجانبية، متبوعةً بالمجموعات غير المشحونة. يبدأ النشاط الإنزيمي عندما يكون محتوى الماء 0.2 غ/غ بروتين، أي حتـــى قبل تكوين طبقة وحيدة الجزيء من المجموعات القطبية مع الماء. لأن زيادة الإماهة تُنتِج طبقة وحيدة الجزيء لكامل السطح المتوافر من الإنزيم عند 0.4 غ/غ بروتين تزيد النشاط إلى قيمة حدّيّة عند محتوى الماء 0.9 غ/غ بروتين. ويبدو هنا أنّ انتشار الركازة إلى المقر الفعال مضمون تماماً

الجدول 15.2: إماهة الليزوزيم

التبدلات الجزيئية	تتابع الحلمهة	ماء غرام / بروتين غرام
إعادة تموضع البروتونات	المجموعات المشحونة	0.0
توجه جديد للروابط ثنائية السلفيد	غير المشحونة، تكون كومة مجموعات مشحونة	
تغير في التهايؤ	إشباع مجموعات COOH	0.1
	إشباع المجموعات المشحونة داخل السلسلة	
بدء نشاط الإنزيم	ببتيد-NH	0.2
	ببتيد-CO	0.3
	تميه المجموعات القطبية بطبقة واحدة	
	جانب السلسلة غيرالقطبي	
	تميه كامل للإنزيم	0.4

من اللازم تثبيط النشاط الإنزيمي كاملاً لحفظ الغذاء عندما تكون درجة الحرارة أقل من درجة حرارة تحوّل الطور T_g أو T'_g (قارن 3.3.0). وبمساعدة طِراز الجملة المحتوية أكسيداز الغلوكوز، ومن أجل الغلوكوز والماء وكذلك السكروز ودكسترين المالتوز maltodextrin (10 DE) لضبط قِيم T'_g في المجال -9.5 إلى -32°م، وُجِد أن الغلوكوز أُكسِد إنزيمياً فقط في بعض العيِّنات التـــي خُزِنت لمدة شهرين فوق قيمة T'_g وليس في العينات التـــي حُفِظت عند درجات حرارة تخزين دون T'_g.

6.2 التحليل الإنزيمي Enzymatic Analysis

يكتنف تحليل الغذاء إنزيمياً تعيين مقوِّمات (مكونات) الغذاء، التـــي قد تكون ركازات أو مثبطات للإنزيمات، وتعيين نشاط الإنزيم في الغذاء.

1.6.2 تعيين الركازة Substrate Determination

1.1.6.2 المبادئ Principles

إنّ التحليل الكيفي والكمي لمقومات الغذاء باستخدام الإنزيمات سريع وحسّاس جداً وانتقائي ودقيق (المثال في الجدول 16.2). ولا تُعدّ خطوات التنقية المسبقة والفصل ضرورية، كقاعدة، في التحليل الإنزيمي للغذاء.

الجدول 16.2: أمثلة التحليل الإنزيمي لمقوّمات الغذاء [a]

المقوّم	التفاعل المساعد	التفاعل المؤشر
Glucose	β-D-Glucose[b] + O_2 $\xrightleftharpoons[\text{oxidase}]{\text{Glucose}}$ ∂-D-Gluconolactone + H_2O_2(a_{II})	o-Dianisidine + H_2O_2 $\xrightleftharpoons{\text{Peroxidase}}$ Oxid. o-dianisidine (a_I)
	Glucose + ATP $\xrightleftharpoons[\text{kinase}]{\text{Hexo-}}$ Glucose-6P(b_H)	Glucose-6P + NADP⊕ $\xrightleftharpoons[\text{dehydrogenase}]{\text{Glucose-6P}}$ Gluconate-6P + NADPH + H⊕ (b_I)
Fructose	Fructose + ATP $\xrightleftharpoons[\text{kinase}]{\text{Hexo-}}$ Fructose-6P	
	Fructose-6P $\xrightleftharpoons[\text{isomerase}]{\text{Glucosephosphate}}$ Glucose-6P	As glucose-6P (b_I)
Sorbitol	D-Sorbitol + NAD $\xrightleftharpoons[\text{drogenase}]{\text{Sorbitol dehy-}}$ Fructose + NADH + H⊕	
Maltose	Maltose + H_2O $\xrightleftharpoons{\alpha\text{-Glucosidase}}$ 2 Glucose	As glucose (b_H + b_I)
Starch	Starch + (n − 1) H_2O $\xrightleftharpoons[\text{glucosidase}]{\text{Amylo-}}$ n-Glucose	As glucose (b_H + b_I)
Galactose		β-D-Galactose + NAD⊕ $\xrightleftharpoons[\text{dehydrogenase}]{\text{Galactose}}$ D-Galactono-γ-lactone + NADH + H⊕
Ethanol		Ethanol + NAD⊕ $\xrightleftharpoons[\text{dehydrogenase}]{\text{Alcohol}}$ Acetaldehyde + NADH + H⊕
Glycerol	Glycerol + ATP $\xrightleftharpoons[\text{kinase}]{\text{Glycerol}}$ sn-Glycerol-3P + ATP	ADP + Phosphoenolpyruvate $\xrightleftharpoons[\text{kinase}]{\text{Pyruvate}}$ ATP + Pyruvate (c)
		Pyruvate + NADH + H⊕ $\xrightleftharpoons[\text{dehydrogenase}]{\text{Lactate}}$ Lactate + NAD⊕ (d)
Lactate	L-Lactate assay is achieved by a reversed reaction of d), and D-lactate assay with a dehydrogenase specific for D-enantiomer.	
Creatinine and Creatine	Creatinine + H_2O $\xrightleftharpoons{\text{Creatininase}}$ Creatine	
	Creatine + ATP $\xrightleftharpoons[\text{kinase}]{\text{Creatine}}$ Creatine-P + ADP; ADP is determined through c) and d)	
Individual amino acids	R–CH(NH_2)COOH $\xrightleftharpoons[\text{decarboxylase}^d]{\text{Amino acid}}$ R–CH_2–NH_2 + CO_2	
L-Malate		L-Malate + NAD⊕ $\xrightleftharpoons[\text{dehydrogenase}]{\text{Malate}}$ Oxalacetate + NADH + H⊕

[a] من أجل سكروز ولاكتوز انظر الشكل 42.2

[b] المحتوى لشكل المصاوغ الكربونيلي α يمكن الوصل إليه من خلال التدوير المتبدل

[c] بعد الحلمهه هذه الطريقة ملائمة لمقايسة أسيل غليسيرول

[d] نازعات الكربوكسيل النوعية ممثلة بتلك لـــ L-تايروسين، L-ليزين، L-غلوتاميك، L-سبارتيك

يُعدّ قياس الطيف الضوئي والتعيين الكيميائي الكهربـــي للمتفاعل أو الناتج أسلوباً مفضّلاً. عندما لا يكون هذا قابلاً للتطبيق، يُنجز التعيين بمقايسة إنزيمية مزدوجة. إذ يتضمّن التفاعل المزدوج تفاعلاً مساعداً يكون فيه المقوِّم الغذائي متفاعلاً يحوَّل إلى ناتج، وتفاعلاً مشعِراً يكتنف إنزيماً مشعِراً ومتفاعله أو ناتجه، والتكوين أو التحطُّم لهذا الناتج يمكن ملاحقته سريعاً تحليلياً. وفي معظم الأحوال يتبع التفاعل المؤشِّر تفاعل مساعِد:

$$\text{Glucose} + \text{ATP} \xrightarrow{\text{HK}} \text{Glucose} - 6\text{P} \quad (a)$$

$$\text{Glucose}-6P+NADP^{+}\xrightarrow{G6P-DHHK}6-\text{Phosphogluconate}+NADPH+H^{+} \quad (b)$$

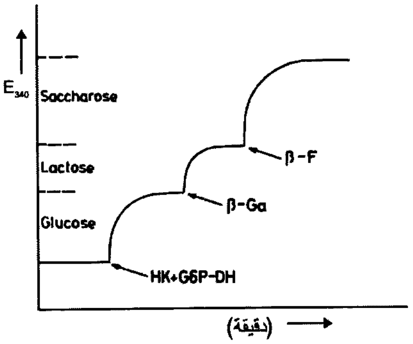
$$\text{Lactose}\xrightarrow{\beta-Ga}\text{Glucose}+\text{Galactose} \quad (c)$$

$$\text{Saccharose}\xrightarrow{\beta-F}\text{Glucose}+\text{Fructose} \quad (d) \qquad (105.2)$$

$$\begin{aligned} A+B &\xleftrightarrow{\text{Auxiliary reaction}} P+Q \\ P+C &\xleftrightarrow{\text{Indicator reaction}} R+S \end{aligned} \qquad (106.2)$$

المتفاعل A هو مقوِّم غذائي يجري تحليله، ويقاس C أو R أو S. تعتمد حالة التوازن لِتفاعل المؤشِّر المزدوج على التركيز. ويُضبط التفاعل بطريقة ما بغرض إزالة P، على سبيل المثال، من التفاعل المساعد قبل إنجاز التوازن. وباستخدام تفاعلات مساعدة متتالية عديدة مع تفاعل مشعِر واحد، من الممكن في نفس الوقت تعيين مقوِّمات عديدة في مقايسة واحدة. المثال على هذا هو تحليل الغلوكوز، واللاكتوز والسُكروز (قارن الصيغة 105.2).

أولاً، يُفسفر الغلوكوز بالـ ATP في تفاعل مساعِد (a). يُعدّ الناتج، الغلوكوز-6-فسفات ركازة تفاعل المُشعِر المعتمد على NADP (b). يبدأ تحليل الغلوكوز باضافة الغالاكتوزيداز البيتا (c) حيث يُقاس الغلوكوز المنطلِق مجدَّداً بتفاعل مشعر بعد فسفرته [(b) من التفاعل 105.2 والشكل 42.2 أيضاً]. وأخيراً، بعد إضافة الفركتوزيداز البيتا، يُشطر السُكروز (d) ويُقاس مجدَّداً الغلوكوز المنطلق عبر التفاعلين (a) و(b) كما هو واضح في (الشكل 42.2).



الشكل 42.2: التعيين الإنزيمي للغلوكوز والسكروز واللاكتوز في تجربة واحدة. وبعد إضافة الركازات والـ ATP والـ NADP، تضاف الإنزيمات بالترتيب: هكسوكيناز (HK)، نازعة هيدروجين الغلوكوز-6-فسفات (G6P–DH)، الغالاكتوزيداز البيتا (β-Ga) والفركتوزيداز البيتا (β-F).

2.1.6.2 طريقة نقطة النهاية End–Point Method

يكون هذا الإجراء معوَّلاً عندما يجري التفاعل فعلياً إلى الكمال. فعندما تُستهلك الركازة جزئياً فقط، يُزاح التوازن تفضيليّاً نحو النواتج بزيادة تركيز المتفاعِل أو بإزالة أحد نواتج التفاعل. وإذا لم يكن هذا ممكناً، يجب تحضير منحنـــى معياري. وعلى نقيض الطرائق الحرائكية (أنظر لاحقاً)، يجب أن لا يقل تركيز الركازة المُراد تحليلها في الغذاء عن ثابت ميخايلِس للإنزيم المحفِّز للتفاعل المساعِد. ويُحسب زمن التفاعل سريعاً عندما تتبع سرعة التفاعل حرائك الرتبة الأولى من أجل الجزء الأكبر من التفاعل الإنزيمي.

يُشبَّع الإنزيم في تفاعل الركازتين بالركازة الثانية. ويمكن تعيين النشاط التحفيزي للإنزيم اللازم للمقايسة لكلٍ من تفاعلات الركازة المفردة والركازتين لأن الصيغة 41.2 تكون مصدوقة ضمن هذه الشروط. وتقترح الأمثلة المشاهدة في (الجدول 17.2) أنّ الإنزيمات ذات القيم K_m المنخفضة تكون مرغوبة لِغرض التعامل مع تراكيز الركازة بِجعل أسلوب نقطة النهاية أكثر مرونة.

تلزم معطيات K_m و V لحساب الزمن اللازم للتفاعل. ويُعدّ التفاعل الذي تُزاح حالة توازنه باتجاه تكوين ناتج ذي كفاءة تحويل 99% مطلباً مسبقاً.

الجدول 17.2: تراكيز الإنزيم المستخدمة في طريقة نقطة النهاية للتحليل الإنزيمي للغذاء.

ركازة	إنزيم	K_m (mol/l)	تركيز الإنزيم (µcat/l)
Glucose	Hexo-kinase	$1.0 \cdot 10^{-4}$ (30 °C)	1.67
Glycerol	Glycerol kinase	$5.0 \cdot 10^{-5}$ (25 °C)	0.83
Uric acid	Urate oxidase	$1.7 \cdot 10^{-5}$ (20 °C)	0.28
Fumaric acid	Fumarase	$1.7 \cdot 10^{-6}$ (21 °C)	0.03

3.1.6.2 الطريقة الحرائكية Kinetic Method

يحصل على تركيز الركازة باستخدام طريقة تستند على الحرائك عبر قياس سرعة التفاعل. ولاتكون الحاجة إلى التحوّل الكمي للركازة ضرورياً لإنقاص الزمن المطلوب لكل مقايسة. وبما أن الطرق الحرائكية أقل قابلية للتداخل من طرق نقطة النهاية فهي أكثر فائدة للاستعمال في الطرق الآلية للتحليل الإنزيمي.

من الممكن تعيين الركازة باستخدام الطرق الحرائكية طالما كانت الصيغة 46.2 مصدوقة فقط. وبالتالي يُعدّ ما يلي مطلوباً لإنجاز المقايسة:

آ. من أجل تفاعل الركازتين، يجب أن يكون تركيز المتفاعل الثاني كبيراً بحيث تعتمد سرعة التفاعل فقط على تركيز الركازة المراد تحليلها.

ب. تكون الإنزيمات ذات ثوابت ميخايلس الكبيرة مطلوبة؛ فهذا يُمكّن من تعيين التراكيز الكبيرة نسبياً للركازة.

ج. عند عدم توفّر الإنزيمات ذات ثوابت ميخايلس الكبيرة، يزيد K_m الظاهري باستخدام المثبطات التنافسية.

وبغرض شرح المطلب (ج) دعنا نراع مثال تعيين الغليسيرول الموجود في الجدول 16.2. يسمح هذا التفاعل بتعيين تراكيز الغليسيرول القليلة فقط لأن قيم K_m للإنزيمات المشاركة تكون منخفضة: 6×10^{-5} mol/l إلى 3×10^{-4} mol/l. في تتابع التفاعل، يثبط إنزيم كيناز بيروفات تنافسياً بالـ ATP بمُحاباة للـ DNA. وإن التعبير $K_m(1 + (I) / K_I)$ (قارن 1.2.2.5.2) قد يفترض في هذه الأحوال القيمة 6×10^{-3} mol/l ، على سبيل المثال. يتناسب هذا مع زيادة ظاهرية بمضروب/عامل 20 من أجل K_m للـ ADP (3×10^{-4} mol/l). لهذا، تتحوّل النسبة $(S) / K_m(1 + [I] / K_I)$ حتى تصبح 1×10^{-3} إلى 3×10^{-2}. وضمن هذه الشروط، يتبع التفاعل المساعِد (الجدول 16.2) مع كيناز البيروفات حرائك الرتبة الأولى المزيّفة في ما يتعلق بالـ ADP ضمن مجال واسع من التركيز، وكنتيجة للتثبيط بالـ ATP فثمة خطوة لتعيين السرعة أيضاً للتفاعل الإجمالي. ويمكن بعد ذلك تعيين تراكيز أعلى من الغليسيرول حرائكياً.

2.6.2 تعيين نشاط الإنزيم Determination of Enzyme Activity

جرى التركيز في استهلال هذا الفصل على أن الإنزيمات مشعرات ملائمة لاستعراف الغذاء المعامل بالحرارة. على كل حال، فإن تعيين نشاط الإنزيم يتخطّى كثيراً هذه الإحتمالية: إنه يستخدم بمدى متزايد لتقويم جودة الغذاء الخام ولجعل متثابتات عمليات غذائية خاصة مُثلى. إضافةً، أنه ينبغي ضبط نشاط مستحضرات الإنزيم قبل استخدامها في التصنيع الغذائي

أو في تحليل الغذاء إنزيمياً.

إنّ قياس النشاط التحفيزي للإنزيم هو سرعة التفاعل المحفّز بالإنزيم. وتُجعل شروط مقايسة نشاط الإنزيم مُثلى في ما يتعلق بـــ: نمط الدارئة وقوّتها الأيونية، والباهاء، وتراكيز الركازة، والركازة المشاركة cosubstrate والمنشِّطات المستخدمة. وإن شروط المقايسة المضبوطة جداً متضمنةً درجة الحرارة، حرجة، وخلافاً لتحليل الركازة، فإنه لا يمكن تأكيد معولية النتائج في هذه الحالة عادةً باستخدام عيِّنة معيارية موزونة.

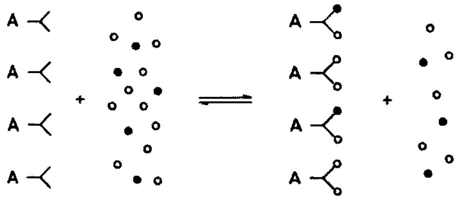
تعد درجة الحرارة معلماً هاماً جداً يؤثّر في مقايسة الإنزيم. إذ تؤثّر تموجات درجة الحرارة جداً في سرعة التفاعل (قارن 4.5.2)؛ مثال، إن زيادة 1°م في درجة الحرارة يؤدي إلى زيادة حوالي 10% في النشاط. وينبغي ما أمكن المحافظة على درجة حرارة الاحتضان عند 25°م.

يُضبط تركيز الركازة في المقايسة على نحو مثالي، بحيث تكون المعادلة 40.2 مصدوقة، أي أنّ $[A_0] >> K_m$. وعادةً ما تنشأ الصعوبات أثناء محاولة إنجاز هذا الشرط: محدودية ذوبانية الركازة؛ وتفقد قراءات مقياس الطيف الضوئي معوليتها بسبب التماص الكبير للضوء من قبل الركازة؛ أو أن التركيز الكبير للركازة يثبط نشاط الإنزيم. ويوجد لمثل هذه الحالات إجراءات لتقييس تركيز الركازة الأمثل الذي سيدعم مقايسة معولية للنشاط.

3.6.2 المقايسة المناعية للإنزيم Enzyme Immunoassay

يمكن تعيين مركبات الغذاء على نحو نوعي وحسّاس بالطرق المناعية. تستند هذه الطرق على تفاعل نوعي للمصل المضاد المحتوي الضِدّ antibody مع المستضد antigen، الركازة المراد تعيينها يُنتج المصل المضاد عبر تمنيع الأرانب على سبيل المثال. يُعدّ الإزدواج/الاقتران التساهمي للمركبات الصغيرة الجزيء (النواشِب haptens) بالبروتين ضرورياً لأن المركبات ذات الوزن الجزيئي الكبير ($M_r > 5000$) فقط تظهر النشاط المناعي. إنّ المصل المضاد المُنتج "بالضُمامة conjugate" المحتوية الأضداد ذات نشاطات تجاه/ضِدّ البروتين وضدّ/تجاه الناشبة.

يُختبر المصل المضاد، قُبيل التطبيق، من أجل نوعيته تجاه كل البروتينات الموجودة في الغذاء المراد تحليله. وتُزال كل اللانوعيات قدر الإمكان. على سبيل المثال، من الممكن معاملة مصل مضاد يُزمع استخدامه لتعيين بروتين الفول السودانـــي peanut ببروتينات من جوزات nuts أخرى بطريقة يتفاعل فيها نوعياً مع بروتين الفول السودانـــي فقط. على كل حال، ثمّة حالات أيضاً لا يمكن زيادة النوعية فيها بسبب شكل العلاقة المناعية الكيميائية الوثيقة الصلة بين البروتينات. يحدث هذا، على سبيل المثال، مع بروتينات اللوز almonds والخوخ peach ولُبّ المشمش apricot kernels.



الشكل 43.2: مبدأ المقايسة المناعية. تتنافس المستضدات المعلّمة/الموسومة (•) وغير المعلّمة (°) على مقرات الارتباط في الأضداد A.

يُرى في (الشكل 43.2) المبدأ العام للمقايسة المناعية التنافسية. إذ تتنافس المقادير الزائدة للمستضدات المعلّمة وغير المعلّمة على الأضداد الموجودة. ويكون تركيز المستضد غير المعلّم المراد تعيينه هو المتغيِّر الوحيد عندما يُحافظ على تركيز المستضد المعلّم وتركيز الضدّ في مستوى ثابت أثناء الفحص. وباتباع قانون فعل الكتلة، يمكن حساب تركيز المستضد المجهول على نحو غير مباشر استناداً على نسبة المستضد المعلّم الحرّ. لا تزال الطرق القديمة تتطلّب تكوين رسابة لكشف تفاعل الضد – المستضد

(قارن 2.3.2.10.12). ولكن المقايسات المناعية أسرع كثيراً وأكثر حساسية.

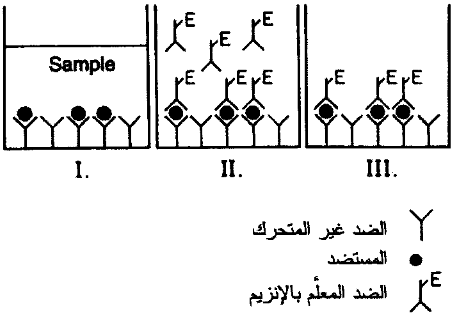
تستخدم النظائر المشعة (^{14}C، ^{3}H) والإنزيمات لتعليم/توسيم المستضدات، وأكثر من هذا، تُعدّ الأصبغة المتألقة أو اللامعة والجذور الثابتة هامة. وعادةً ما يستخدم بيروكسيداز الجرجار Horseradish، والفسفاتاز القلوية من معدة العجل، غالاكتوزيداز-β-D من الإشريكية القولونية كإنزيمات مُشعِرة بسبب توفرها بنقاوة كبيرة، وتكون ثابتة جداً ويمكن تعيينها على نحو حسّاس ودقيق، تُربط الإنزيمات بالمستضدات أو النواشب عبر روابط تساهمية، مثال، عبر التفاعل مع الغلوتار ألدهيد أو الكاربودي إيميد.

الجدول 18.2: أمثلة عن تطبيق المقايسة المناعية للإنزيم في تحليل الغذاء.

تحري وتحديد الكمية
أنواع اللحم
بروتين الصويا في منتجات اللحم
ميوزين في عضلات اللحم
بروتين حبوب كذلك إنزيم بابين في البيره
غليادين (غياب الغلوتين من الغذاء)
أدوية بيطرية ومساعدات السمنة: بنسلين
في الحليب، استروجين طبيعي أو صنعي في اللحم
سموم (ذيفانات ذيفان معوي في الغذاء)
مبيدات (اترازين، الدكارب، كاربوفوران)
قلويات سكرية في البطاطا

يتزايد استخدام المقايسة المناعية للإنزيم في تحليل الغذاء (انظر الأمثلة في الجدول 18.2). ولاتحتاج المختبرات التــي تستخدم هذه الطرق إلى تجهيزات نوعية خلافاً لاستخدام طرق المقايسة المناعية الإشعاعية (RIA). إضافةً أن المقايسات المناعية المشعّة تتطلب دائماً فصل المستضدات الحرة عن المستضدات المرتبطة بالأضداد (المقايسة المناعية المتخالفة heterogeneous) في حين تكون المقايسة المناعية للإنزيم ملائمة للإختبارات المتجانسة homogeneous عندما يجري تثبيط نشاط الإنزيم المشعِر بتكوين معقد المستضد – الضد. يُعدّ اختبار الإليزا ELISA (مقايسة المُمتزّ المناعي المرتبط بالإنزيم)، في تحليل الأغذية، الطريقة الكيميائية المناعية الأكثر أهمية. في الحقيقة، يُطبَّق إجراءان تجريبياً: ELISA التنافسية، كما يلاحظ في (الشكل 43.2)، والإليزا الشطيرية sandwich ELISA.

ففي حين تُوجَّه الإليزا التنافسية إلى كشف المواد صغيرة الجزيء، تُعدّ الإليزا الشطيرية ملائمة فقط للمواد المُحلَّلة (المستضدات) الأكبر من حجم أصغري محدَّد. ينبغي أن يحتوي المستضد مقرين على الأقل لارتباط الضد epitopes بعيدين عن بعضهما بحيث يربطان ضدين مختلفين. وتُلاحظ مبادئ الإليزا الشطيرية في (الشكل 44.2). يحمل الحامل البلاستيكي الأضداد، مثال، ضد الذيفان، عبر الإمتزاز. فعندما تضاف العينة، يتفاعل الذيفان (المستضد) مع مقدار زائد من الأضداد (I في الشكل 44.2). أمّا الضدّ الثانــي المعلّم بالإنزيم (مثال، الفسفاتاز القلوية، والبيروكسيداز، وأكسيداز الغلوكوز أو اللوسيفيراز luciferase) وعلى نحو نوعي بالمستضد فيكوّن معقداً شطيرياً (II). تُزال الأضداد المعلّمة بالإنزيم غير المرتبطة بالشطف. ثم يعيَّن نشاط الإنزيم المتبقي (III)، إنه يتناسب مباشرةً مع تركيز المستضد في العيّنة الذي يمكن حسابه استناداً على معايير مقاسة ومنحنــى معايرة.



الشكل 44.2: مبادئ الإليزا غير التنافسية (الإليزا الشطيرية)

4.6.2 تفاعل سلسلة البوليميراز Polymerase chain Reaction

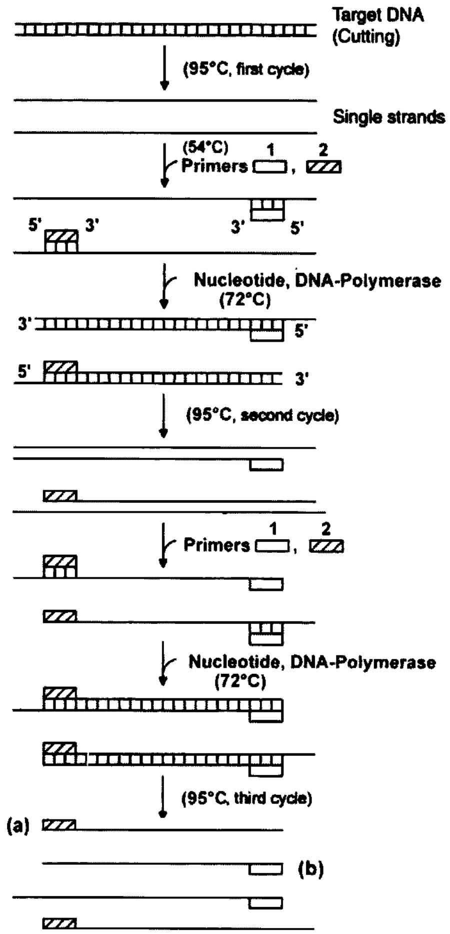
في تفاعل سلسلة البوليميراز (PCR)، يمكن ضرب بضعة جزيئات من أي سلسلة دنا DNA sequence بمضروب/عاملٍ من الرتبة 10^6 إلى 10^8 في وقت قصير جداً. إذ تُضاعف/تُضرب السلسلة بطريقة نوعية كبيرة حتـــى تكون مرئية بالرحلان الكهربائي.

وقد طُوِّرت التقنيات التحليلية استناداً على الـــ PCR لإستعراف الأنواع species في حالة الأغذية الحيوانية والنباتية والكائنات الحية المجهرية. وثمّة أهمية نوعية في سماح للـــ PCR بكشف الغذاء المحوَّر/المعدَّل جينياً (الكائنات الحية المعدَّلة وراثياً، GMO). وبالتالي، من الممكن تضبيط توسيم الكائنات الحية المعدلة وراثياً GMO_s، المطلوبة بالقانون. وفي الحقيقة، يتزايد عدد الـــ GMO_s بين المحاصيل الغذائية على نحو ثابت (قارن الجدول 19.2)؛ قارن المسح الذي أجراه Anklam وزملاءه (2002).

الجدول 19.2: أمثلة عن المحاصيل المعدلة وراثياً المرخّصة (عام 2003)[a]

المجموعة	الصفة
القرنبيط	تحمل مبيدات الأعشاب
القنبيط	تحمل مبيدات الأعشاب
	تحمل مبيدات الأعشاب
	مقاومة الفطور
بطاطا	مقاومة الحشرات والفيروسات
	مقاومة الفيروسات
ذرة	تحمل مبيدات الأعشاب، مقاومة الحشرات
	مقاومة الفيروسات، تأخير النضج
	مقاومة الفيروسات
	مقاومة الفيروسات
	تركيزات أعلى من 12 و14، مبيدات الأعشاب
	مقاومة الفيروسات
	مقاومة الحشرات
	تغيير طيف الحموض الدهنية، تحمل مبيدات الأعشاب
	تأخير النضج، زيادة محتوى البكتين
	تحمل مبيدات
	تحمل مبيدات

[a] المحصول مقبول في قطر واحد على الأقل

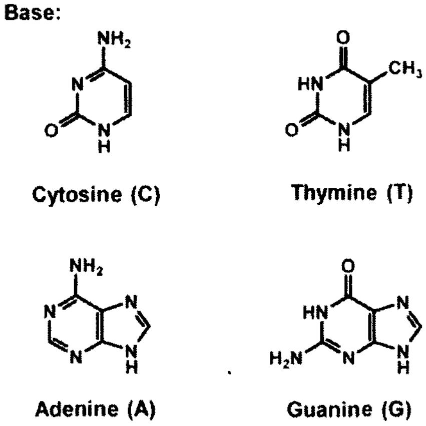


الشكل 45.2: مبدأ تفاعل سلسلة البوليمراز PCR

1.4.6.2 مبادئ تفاعل سلسلة البوليمراز Prenciple of PCR

تلاحظ الخطوات الأولى لتفاعل للـ PCR ترسيماً في (الشكل 45.2). أولاً، إنّ الخلاصة التـــي تحتوي، من بين مواد أخرى، شدفة الدنا DNA fragment (المادة المحلّلة analyte) المراد استعرافها، تُسخّن بإيجاز حتـــى 95°م. يسبب هذا تمسُّخاً وفصلاً إلى سرائد مفردة. وبعد التبريد إلى 54°م، يُضاف زيادة من اثنين من قليلات الديوكسي نوكليوتيد (المشرع 1 و2 اللذان يمتلكان سلاسل أساس تتميمية/متمِّمة للدنا الهدف target DNA) يحيطان بسلسلة الدنا لكي يتضاعف. إن هذين المشروعين primers، اللذين طولاهما 15-30 نوكليوتيد ومصنوعة بالمُخلّق synthesizer، تتهجّن مع القطع المتمِّمة على السرائد المفردة. تُزاد درجة الحرارة إلى 72°م ويُضاف مزيج من أربعة من ثلاثي فسفات-'5 الديوكسي نوكليوزيد (dATP، dCTP، dGTP، dTTP، قارن الصيغة 107.2 من أجل بنـــى الأسس) وبوليميراز الدنا الصامد للحرارة، مثال، البوليمراز الواسمة القائفة *Tag polymerase* من المُستحِرّات المائية Thermus aquaticus. يُصنّع البوليمراز سرائد متمِّمة جديدة بدءاً من المشارِع primers في الاتجاه 5'→3' مستخدماً الديوكسي نوكليوتيدات (النوكليوتيدات منـــزوعة الأكسجين). تُفصل هذه السرائد في خطوة التسخين اللاحقة، إضافةً إلى الدنا الهدف الممسوخ الذي لن يُرى بعد ذلك في (الشكل 45.2). وفي الدورة الثانية، يتهجّن المشرعان مع السرائد المفردة التـــي تنتهي مع سلسلة النوكليوتيد للمشرع الآخر في كل حالة. يعطي الـــ PCR

قطعتـــي دنا (a و b في الشكل 45.2) اللتين تُربطان بوساطة تسلسلات النوكليوتيد للمشرع. وتُضاف قطعة الدنا عبر إعادة خطوات التمسّخ – وإضافة المشرع 20 PCR – إلى 30 مرة، ومن ثم إجراء التحليل بالرحلان الكهربـــي.



(107.2)

بالمقارنة مع تحليل البروتين، فإن تحليل DNA أكثر حساسية بمراتب عديدة من السِعات بسبب التضخيم الذي يصل مليون مرة بعد 20 دورة وبليون مرة بعد 30 دورة. يمكن تحليل الغذاء المسخّن بسبب كَون DNA أكثر ثباتاً من البروتينات. ومن الممكن أيضاً كشف GMO_s الذي لا يحتوي بروتينات معدّلة أو مضافة قابلة للإستعراف بالطرق الكيميائية. تسبب الأغذية الحمضية مشاكل عندما تسخّن على نحو شديد، مثال، منتجات البندورة. ففي هذه الحالة يُحلمُه DNA إلى مدى فقدان التسلسل المُميِّز. وقد تعطي الحساسية الإستثنائية لهذه الطريقة أيضاً نتائج إيجابية خاطئة. ولهذا السبب، من الهام تقويم للـــ PCR كميّاً، خصوصاً عند ضبط القيم الحديّة. ويضاف مقدار معروف من الدنا التخليقي إلى العينة ويُضخّم على نحو تنافسي مع المادة المُحلّلة. وتُخضّع أمزجة/خلائط من الدنا الهدف والدنا التنافسي إلى تحليل للـــ PCR من أجل المعايرة.

2.4.6.2 الأمثلة Examples

1.2.4.6.2 إضافة فول الصويا Addition of Soybean

يمكن كشف إضافة بروتين فول الصويا إلى اللحم والأغذية الأخرى بمساعدة المشرعين GMO_3 (5′-GCCCTCTA CTCCACCCCCATCC-3′) وGMO_4 (5′-GCCCATCTGCAAGCCTTTTTGTG-3′). إنهما يوسمان سلسلة صغيرة ولكنها نوعية كفايةً من 118 زوج أساس (bp) من مورثة الليكتين lectin الموجودفي فول الصويا. يُعدّ التضخيم القليل ذا مزايا لأن DNA يتشدَّف/يتقطّع جزئياً عند تسخين مستحضرات اللحم.

2.2.4.6.2 فول الصويا المعدّل وراثياً Genetically Modified Soybeans

يُعدّ فول الصويا المعدل وراثياً مقاوماً لمبيد الأعشاب الغليفسفات glyphosphate (قارن 3.4.9)، الذي يثبط الإنزيم الرئيس 5-enolpyruvylshikimi-3-phosphate synthase (EPSPS)، في استقلاب الحموض الأمينية العطرية في النباتات. على كل حال، يُعدّ الغليفسفات غير فعال ضد الـــ EPSPS الجرثومي. وبالتالي يحتوي فول الصويا المحوّل وراثياً قطعة جينية تُرمِّز من أجل EPSPS من نوع الأجرعية *Agrobacterium* وببتيد لنقل هذا الإنزيم. ولكشف هذه القطعة، وبالتالي فول الصويا المعدّل وراثياً، تُستخدم المشارع primers التـــي تحرض تضخيم قطعة من 172 زوجاً أساس bp في الـــ PCR.

3.2.4.6.2 البندورة المعدّلة وراثياً Genetically Modified Tomatoes

تلين البندورة أثناء النضج والتخزين بسبب نشاط الانزيم الداخلي عديد الغالاكتوروناز polygalacturonase (PG). ويُثبَّط تعبير مورثة للـ PG نوعياً في البندورة الخاصة مؤدياً إلى عمر تخزين أطول وعبير أفضل. لقد طوِّرت طرق الـ PCR لكشف هذه البندورة المحوّلة وراثياً. على كل حال، يفشل هذا الكشف عندما يُحلمه DNA جداً في تسخين منتجات الطماطم.

4.2.4.6.2 تفريق الأنواع Species Differentiation

عندما تفشل المشارِع النوعية، يمكن في حالات محددة تطبيق PCR ذي مشارع شاملة، متبوعاً بتحليل RFLP (تعدّد أشكال طول الشدفة المقيَّد). إذ يُعيَّن DNA عينة اللحم أولاً بزوج من المشارع ذي درجة مناسبة جداً في مقرات ارتباطه بالدنا في كثير من الأنواع الحيوانية. وفي حالة الأنواع الحيوانية المتنوعة، يعطي الـ PCR منتجات متساوية الطول ينبغي أن تكون ضخمة نسبياً (تقريباً 300-500 زوج أساس). تُشطر الضخامة amplicon في تحليل RFLP التالي بوساطة إنزيمات النوكلياز الداخلية endonucleases. فبعد الفصل بالرحلان الكهربـي يمكن معرفة الأنواع الحيوانية الإفرادية لشُدف/قطع الدنا الناتجة. تُعدّ هذه الطريقة ملائمة للعينات ذات النمط الواحد من اللحم. أمّا المستحضرات التـي تحتوي اللحم من أنواع حيوانية عديدة أو DNA الذي يمكن تقطيعه على نحو أقوى بالتسخين فيمكن تحليلها على نحو معوَّل عليه فقط بوساطة المشارِع primers النوعية – للأنواع الحيوانية.

7.2 استخدام الإنزيم في تصنيع الأغذية Enzyme Utilization in the Food Industry

استخدمت التفاعلات المحفَّزة بالإنزيم في تصنيع الغذاء بدون قصد منذ القديم. إن الإنزيمات جزء متكامل في الغذاء أو يحصل عليها من الكائنات الحية المجهرية. إضافةً أنّ المستحضرات الإنزيمية الغنية أو النقية من الحيوان والنبات أو خصوصاً من الأصل المكروبـي، تُعدّ ممارسة حديثة. أتت معظم هذه الإنزيمات من الكائنات الحية المجهرية، التـي جرى تعديلها جينياً من وجهة نظر إنتاجها الاقتصادي. تُوفّر مثل هذه المواد المضافة المستخدمة على نحو مقصود عدداً من الميِّزات في تصنيع الغذاء: نوعية الركازة الكبيرة على نحو استثنائي (قارن 2.2.2)، سرعة التفاعل الكبيرة ضمن شروط التفاعل الخفيفة (درجة الحرارة والباهاء)، وسرعة واستمرار التفاعل المضبوط مسبقاً الذي يجري بتكاليف تشغيل متوسطة عموماً واستثمارية. وإن الأمثلة على تطبيق الإنزيمات المكروبية في تصنيع الغذاء موجودة في (الجدول 20.2).

1.7.2 مستحضرات الإنزيمات التكنيكية Technical Enzyme preparations

1.1.7.2 الإنتاج Production

يُمهِّد للطرق المستخدمة لعزل الإنزيم على مستوى صناعي في مبدأ موجود بالمقطع 4.2.2. وعلى خلاف إنتاج الإنزيمات النقية جداً للاستخدام التحليلي، فإن إنتاج الإنزيمات لغايات تقنية يُوجَّه لإزالة النشاطات التداخلية المُضرّة للتصنيع والبقاء ضمن تكاليف مقبولة اقتصادياً. إنّ الترسيب الانتقائي للإنزيم بتبديل القوة الأيونية و/أو pH، والإمتزاز على الهلامات اللاعضوية مثل هلامة فسفات الكالسيوم أو هيدروكسيل الأباتيت، والاستشراب على الأعمدة الهلامية السميمة والترشيح الفائق عبر الأغشية، من بين طرق التفريق الشائعة الاستعمال. إن استشراب المبادلات الأيونية، والإستشراب بالإلفة (قارن 4.2.2) والرحلان الكهربائي التحضيري كلها باهظة الثمن نسبياً وقلّما تستخدم. ثمّة بعض الإنزيمات الثابتة حرارياً تُعامل بالتسخين لإزالة الملوثات والنشاطات الإنزيمية غير المرغوبة.

الجدول 20.2: أمثلة حول استخدام الإنزيمات المكروبية في تصنيع الغذاء

EC Number	Enzyme[a]	Biological Origin	Application[b]
Oxidoreductases			
1.1.1.39	Malate dehydrogenase (decarboxylating)	*Leuconostoc oenos*	10
1.1.3.4	Glucose oxidase	*Aspergillus niger*	7, 10, 16
1.11.1.6	Catalase	*Micrococcus lysodeicticus*	
		Aspergillus niger	1, 2, 7, 10, 16
Transferases			
2.7.2.4	Transglutaminase	*Streptoverticillium*	5, 8
Hydrolases			
3.1.1.1	Carboxylesterase	*Mucor miehei*	2, 3
3.1.1.3	Triacylglycerol lipase	*Aspergillus niger, A. oryzae, Candida lipolytica, Mucor javanicus, M. miehei, Rhizopus arrhizus, R. niveus*	2, 3
3.1.1.11	Pectinesterase	*Aspergillus niger*	9, 10, 17
3.1.1.20	Tannase	*Aspergillus niger, A. oryzae*	10
3.2.1.1	α-Amylase	*Bacillus licheniformis, B. subtilis, Aspergillus oryzae*	3, 8, 9, 10, 12 14, 15
		Aspergillus niger, Rhizopus delemar, R. oryzae	8, 9, 10, 12, 14, 15
3.2.1.2	β-Amylase	*Bacillus cereus,*	8, 10
3.2.1.3	Glucan-1,4-α-D-gluco-sidase (glucoamylase)	*B. magatherium, B. subtilis Aspergillus oryzae*	3, 9, 10, 12, 14 15, 18
		Aspergillus niger, Rhizopus arrhizus, R. delemar, R. niveus, R. oryzae, Trichoderma reesei	9, 10, 12, 14, 15, 18
3.2.1.4	Cellulase	*Aspergillus niger, A. oryzae, Rhizopus delemar, R. oryzae, Sporotrichum dimorphosporum, Thielavia terrestris, Trichoderma reesei*	9, 10, 18
3.2.1.6	Endo-1,3(4)-β-D-glucanase	*Bacillus circulans, B. subtilis, Aspergillus niger, A. oryzae, Penicillum emersonii, Rhizopus delemar, R. oryzae*	10
3.2.1.7	Inulinase	*Kluyveromyces fragilis*	12
3.2.1.11	Dextranase	*Klebsiella aerogenes, Penicillium funicolosum, P. lilacinum*	12
3.2.1.15	Polygalacturonase	*Aspergillus niger, Penicillium simplicissimum, Trichoderma reesei*	3, 9, 10, 17
		Aspergillus oryzae, Rhizopus oryzae	3, 9, 10
		Aspergillus niger	9, 10, 17

الجدول 20.2: تابع

EC Number	Enzyme[a]	Biological Origin	Application[b]
3.2.1.20	α-D-Glucosidase	*Aspergillus niger, A. oryzae, Rhizopus oryzae*	8
3.2.1.21	β-D-Glucosidase	*Aspergillus niger, Trichoderma reesei*	9
3.2.1.22	α-D-Galactosidase	*Aspergillus niger, Mortierella vinacea sp., Saccharomyces carlsbergensis*	12
3.2.1.23	β-D-Galactosidase	*Aspergillus niger, A. oryzae, Kluyveromyces fragilis, K. lactis*	1, 2, 4, 18
3.2.1.26	β-D-Fructofuranosidase	*Aspergillus niger, Saccharomyces carlsbergensis, S. cerevisiae*	14
3.2.1.32	Xylan endo-1,3-β-D-xylosidase	*Streptomyces sp:, Aspergillus niger, Sporotrichum dimorphosporum*	8, 10, 13
3.2.1.41	α-Dextrin endo-1,6-α-glucosidase (pullunanase)	*Bacillus acidopullulyticus*	8, 10, 12, 14, 15
		Klebsiella aerogenes	8, 10, 12
3.2.1.55	α-L-Arabinofuranosidase	*Aspergillus niger*	9, 10, 17
3.2.1.58	Glucan-1,3-β-D-glucosidase	*Trichoderma harzianum*	10
3.2.1.68	Isoamylase	*Bacillus cereus*	8, 10
3.2.1.78	Mannan endo-1,4-β-D-mannanase	*Bacillus subtilis, Aspergillus oryzae, Rhizopus delemar, R. oryzae, Sporotrichum dimor-phosporum, Trichoderma reesei*	13
		Aspergillus niger	13, 17
3.5.1.2	Glutaminase	*Bacillus subtilis*	5
3.4.21.14	Serine endopeptidase[c]	*Bacillus licheniformis*	5, 6, 10, 11
3.4.23.6	Aspartic acid endopeptidase	*Aspergillus melleus, Endothia parasitica, Mucor miehei, M. pusillus*	2
		Aspergillus oryzae	2, 5, 6, 8, 9, 10, 11, 15, 18
3.4.24.4	Metalloendopeptidase	*Bacillus cereus, B. subtilis*	10, 15
Lyases			
4.2.2.10	Pectin lyase	*Aspergillus niger*	9, 10, 17
Isomerases			
5.3.1.5	Xylose isomerase[d]	*Streptomyces murinus S. olivaceus, S. olivochromogenes, S. rubiginosus*	8, 9, 10, 12

[a] النشاط الرئيسي

[b] 1) حليب، 2) جبن، 3) دهون وزيوت، 4) مثلجات، 5) لحم، 6) سمك، 7) بيض، 8) حبوب ونشا، 9) فواكه وخضار، 10) مشروبات (مشروبات غازية، بيره، نبيذ)، 11) شوربة ومرق، 12) سكر وعسل، 13) كاكاو، شوكولاته، قهوة، شاي، 14) حلويات، 15) مخبوزات، 16) سلطات، 17) توابل ومنكهات، 18) أغذية مجففة.

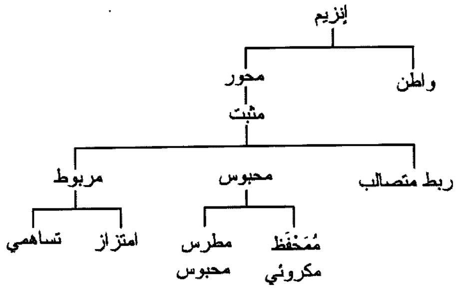
[c] مشابه لسبتيليزن

[d] بعض الإنزيمات التـــي تحول D.غلوكوز إلى فركتوز، قارن 3.2.7.2

تتوفّر مستحضرات الإنزيمات التجارية ذات النشاط التحفيزي المعرَّف. ويُضبط النشاط عادةً بإضافة مواد مالئة خاملة ملائمة مثل الأملاح أو الكربوهيدرات. يُعدّ مقدار الإنزيم الفعّال قليلاً نسبياً، مثال، تحتوي مستحضرات البروتيناز 5-10% بروتيناز، في حين تحتوي مستحضرات الأميلاز المستخدمة لمعالجة الطحين 0.1% فقط من الأميلاز الفطري النقي.

2.1.7.2 الإنزيمات المثبّتة Immobilized Enzymes

تستخدم الإنزيمات في المحلول مرة واحدة فقط عادةً. ويُعدّ تجديد استخدام الإنزيمات المثبَّتة إلى حامل أكثر اقتصادية. وإن استخدام الإنزيمات في عملية مستمرة، على سبيل المثال، الإنزيمات المثبّتة المستخدمة في شكل طور ترحيل يملأ عمود التفاعل حيث يمكن ضبط التفاعل ببساطة عبر التحكّم بسرعة الجريان، يُعدّ التقنية الأكثر تقدّماً. وتُنتج الإنزيمات المثبَّتة بطرق كثيرة (الشكل 46.2).



الشكل 46.2: أشكال الإنزيمات المثبَّتة.

1.2.1.7.2 ربط الإنزيمات Bound Enzymes

يمكن ربط الإنزيم بحامِل عبر روابط كيميائية تساهمية، أو في كثير من الحالات، عبر القوى الفيزيائية مثل الإمتزاز، وعبر تجاذب الشحنة، وتكوين رابطة الهيدروجين و/أو التآثرات الكارهة للماء. ويُنجز الإلتصاق التساهمي بالحامل، المطرس/المسندة المنشَّط في هذه الحالة، عادةً عبر طرق مستخدمة في كيمياء الببتيد والبروتين. أولاً يُنشّط المطرس. وفي الخطوة التالية يُقترن ضمن شروط لطيفة بالمقر المتفاعل على المطرّس، عادةً عبر التفاعل مع مجموعة أمين حرة. ويوضّح هذا باستخدام السللوز كمطرِس/مسندة (الشكل 47.2). الاحتمال الآخر هو عملية البلمرة المشتركة مع مواحيد ملائمة. وعموماً، يمنع الالتصاق التساهمي للإنزيم الإستِغسال أو "النــــزف".

2.2.1.7.2 إنفحاخ الإنزيم Enzyme Entrapment

يمكن احتجاز الإنزيم أو تضمينه في تجاويف شبكة بلمر عبر بلمرة مَوْحُود مثل الأكريلاميد أو N,N'-methylene-bis-acrylamide في وجود الإنزيم، ويبقى متاحاً للركازة خلال شبكة من الثقوب. وأكثر من هذا يمكن للعمليات الملائمة أن تسهل وضع الإنزيم في كبسول ذي غشاء نصف نفوذ (الكبسولة المجهرية) أو تحتجزه في حزم لِيفية مجوَّفة.

3.2.1.7.2 الإنزيمات المرتبطة تصالبياً Cross-Linked Enzymes

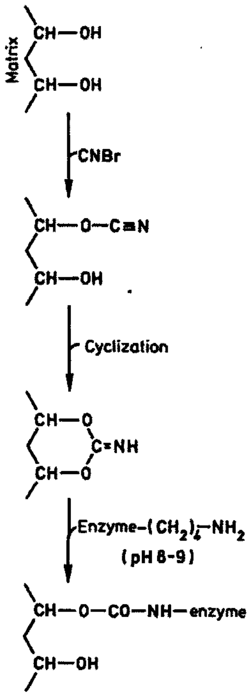
يؤدي اشتقاق الإنزيمات باستخدام كاشف ثنائي الوظيفة، مثال، غلوتارألدهيد، إلى ارتباط متصالب للإنزيم، وبالتالي، تكوين معقدات ضخمة غير ذوابة ومحتفظة بالنشاط التحفيزي. إن مثل هذه المستحضرات الإنزيمية غير ثابتة نسبياً من حيث التعامل معها، ولهذا تستخدم غالباً للعمل التحليلي.

4.2.1.7.2 الخواص Properties

تتأثر خواص الإنزيم المثبَّت عادةً بالمطرِس/المسندة وبالطرق المستخدمة في التثبيت/تقييد الحركة.

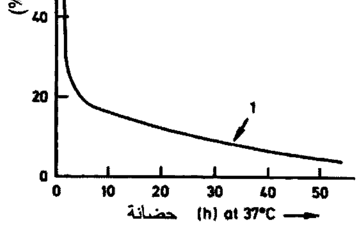
الحرائك Kinetics كمبدأ يُطلب تركيز أكبر من الركازة لتشبُّع الإنزيم المُقيَّد مقارنة بالإنزيم الأصلي أو الحر. سبب هذا هو

نقصان تدرج التركيز مع الإنزيم الحر الذي يحصل في ثقوب شبكة البلمر. وثمّة زيادة أيضاً في ثابت *Michaelis* "الظاهري" للإنزيم المرتبط تساهمياً بالمطرِس/المسندة الحاملة للشحنة الكهربائية الساكنة. وهذا صحيح أيضاً عندما تحمل الركازة والمجموعات الوظيفية للمطرِس/المسندة نفس الشحنة. ومن وجهة أخرى، فإن الشحنات المعاكسة تزيد إلفة الركازة للمطرِس/المسندة. ويزيد هذا بالتالي K_m "الظاهري".



الشكل 47.2: تثبيت الإنزيم بالارتباط التساهمي مع مطرِس/مسنده السللوز.

الباهاء المُثلى pH Optimum إنّ المجموعات المشحونة سلبياً على المطرِس الحامِل تزيح pH المثلى للإنزيم المرتبط تساهمياً إلى المجال القلوي، في حين تزيح الشحنات الموجبة pH المثلى باتجاه قيم pH الأخفض. ويُقدّر التبدّل في pH المثلى للإنزيم المثبّت/المقيّد بواحد إلى اثنين من وحدات pH بالمقارنة مع الإنزيم الأصلي الحرّ.



الشكل 48.2: الثباتيات الحرارية للإنزيمات الحرة والمقيّدة (بحسب *Zaborsky*، 1973). (1) الغلوكوزيداز-β-D، الحرّ، (2) الغلوكوزيداز-β-D، المقيّد/المثبّت.

إزالة النشاط حرارياً Thermal Inactivation على خلاف الإنزيمات الأصلية/الطبيعية عادةً ما تكون الأشكال المقيّدة أكثر ثباتاً تجاه التسخين (قارن المثال عن الغلوكوزيداز-β-D، الشكل 48.2). يُعدّ الثبات تجاه التسخين وتبدلات pH المثلى المحرضين بالتقييد/التثبيت ذا أهمية كبيرة في الاستخدام الصناعي للإنزيمات.

2.7.2 الإنزيمات الفردية Individual Enzyme

1.2.7.2 إنزيمات الخزلدة Oxidoreductases

إنّ التطبيقات الأوسع في الصناعة، إلى جانب الاستخدام المألوف لأُكسيداز الغلوكوز، توجد على نحو أولي للكاتالاز والليبوكسيجيناز، من بين الإنزيمات الكثيرة في هذه المجموعة. لقد اقتُرِح عدد من إنزيمات الخزلدة أو أنها في المرحلة التجريبية من الاستخدام، وخصوصاً لتطوير العبير/الشذا (الأمثلة في 4.1.2.7.2 و5.1.2.7.2)

1.1.2.7.2 أكسيداز الغلوكوز Glucose Oxidase

إنّ الإنزيم المنتج من الفطور مثل *الرشاشية السوداء Aspergillus niger والمكنسية المعَّنة Penicillium notatum* يحفّز أكسدة الغلوكوز عبر استهلاك الأكسجين من الهواء. وبالتالي، يستخدم لإزالة الغلوكوز أو الأكسجين (الجدول 20.2). ويستخدم H_2O_2 المتكوِّن في التفاعل كعاملِ أكسدة أحياناً (قارن 2.7.2.1.70)، ولكنه يُدرَك عادةً بوساطة الكاتالاز.

إنّ إزالة الغلوكوز أثناء إنتاج مسحوق البيض باستخدام أكسيداز الغلوكوز (قارن 3.4.11) يمنع تفاعل *Maillard* المسؤول عن إزالة لون المنتج وتدهور مرونة خفقه. وإنّ الاستخدام المشابه لأكسيداز الغلوكوز لبعض اللحم ومنتجات البروتين يحسِّن اللون الأصفر الذهبـــي أكثر من اللون الأسمر لرقائق البطاطِا أو (شرائح البطاطا المقلية بالزيت French fries) التـــي يُحصل عليها في وجود زيادة من الغلوكوز.

إنّ إزالة الأكسجين من العبوات المغلقة المختومة يؤدي إلى كبح أكسدة الدهن والتدرّك الأكسدي للأصبغة الطبيعية. على سبيل المثال، إنّ تبدّل لون السراطين carbs والقريدس/الإربيان shrimp من الزهري إلى الأصفر يُعاق بغمسها في محلول أكسيداز الغلوكوز/الكاتالاز. ويمكن إطالة مدة التخزين لعصائر الليمون والبيرة والنبيذ بوساطة مثل هذه التوليفات الإنزيمية بسبب إعاقة تفاعلات الأكسدة التـــي تؤدي إلى تدهور العبير/الشذا.

2.1.2.7.2 الكاتالاز Catalase

يُعدّ الإنزيم المعزول من الكائنات الحية المجهرية هاماً كإنزيم مساعِد لتفكيك H_2O_2:

$$2H_2O_2 \leftrightarrow 2H_2O + O_2 \qquad (108.2)$$

يُعدّ بيروكسيد الهيدروجين منتجاً فرعياً عند معاملة الغذاء بأكسيداز الغلوكوز. إنه يُضاف للغذاء في بعض إجراءات التعليب النوعية. المثال هو بسترة الحليب بوساطة H_2O_2، الهام عندما تَمتَنِع العملية الحرارية بالمشاكل التقنية. هكذا يُعدّ ثبات الحليب بهذه الطريقة ملائماً أيضاً في تصنيع الجبن لأن جملة الكازئين الحساسة تُجنِّب التضرُّر بالتسخين. ومن ثم يزال H_2O_2 الزائد بوساطة الكاتالاز.

3.1.2.7.2 الليبوكسيجيناز Lipoxygenase

توصف خواص هذا الإنزيم في المقطع 2.2.7.3 وإن استعماله في تبييض الطحين وتحسين الخواص الانسياب للعجين مغطاة في المقطع 3.4.1.4.15.

4.1.2.7.2 نازعة هيدروجين الألدهيد Aldehyde Dehydrogenase

يتكون أثناء تحضير الصويا، مركبات تدرُّك طيارة (هكسانال، وغيره) مع خلل عبيري "يشابه رائحة الفاصوليا" بسبب الأكسدة الإنزيمية للحموض الدهنية غير المشبَّعة. يمكن إزالة هذه العيوب بوساطة الأكسدة الإنزيمية للألدهيدات الناتجة إلى حموض الكربوكسيليك. ولا تتداخل الحموض المتكوّنة مع عملية تحسين العبير لأنّ قيم عتبة النكهة لهذه الحموض كبيرة.

$$\text{n-Hexanal} + NAD^{\oplus} \rightleftharpoons \text{Caproic acid} + NADH + H^{\oplus} \qquad (109.2)$$

ومن بين الإنزيمات النازعة لهيدروجين الألدهيد، يمتلك الإنزيم المأخوذ من متقدِّرات كبد البقر إلفة كبيرة على نحو خاص تجاه الهيكسانال النظامي n-hexanl (الجدول 21.2) وبالتالي يوصى باستخدامه في إنتاج حليب الصويا.

5.1.2.7.2 نازعة هيدروجين البوتان ديول Butanediol Dehydrogease

يُعدّ ثنائي الأستيل diacetyl المتكوِّن أثناء تخمُّر البيرة سبباً لعيب النكهة. ويستطيع الإنزيم من الريّاحيّة/الأمعائية المرياحة Aerobacter aerogenes، على سبيل المثال، تصحيح هذا العيب عبر إختزال ثنائي الكيتون diketone إلى 3,2-بوتان ديول عديم النكهة:

$$CH_3-CO-CO-CH_3 + NADH + H^{\oplus} \rightleftharpoons CH_3-\underset{OH}{CH}-\underset{OH}{CH}-CH_3 + NAD^{\oplus} \qquad (110.2)$$

الجدول 21.2: ثوابت *Michaelis* لنازعة هيدروجين الألدهيد (ALD) من مصادر متنوعة

ركازة	K_m (µmol/l)			
	ALD (bovine liver)			ALD
	Mitochondria	Cytosol	Microsomes	Yeast
Ethanal	0.05	440	1500	30
n-Propanal	–	110	1400	–
n-Butanal	0.1	< 1	–	–
n-Hexanal	0.075	< 1	< 1	6
n-Octanal	0.06	< 1	< 1	–
n-Decanal	0.05	–	–	–

تم تحسين مثل هذه العملية باستخدام خلايا الخميرة التي تحتوي نظاماً قادراً على تجديد توليد الركازة إضافةً للإنزيم ولل‍ـ NADH. وتُمحفظ خلايا الخميرة بالجيلاتين بغرض منع تلوّث البيرة بمكونات الخلية غير المرغوبة.

2.2.7.2 إنزيمات الهيدرولاز Hydrolases

ينتمي معظم الإنزيمات المستخدمة في صناعة الغذاء إلى صنف إنزيمات الهيدرولاز (قارن الجدول 20.2)

1.2.2.7.2 انزيمات البيتيداز Piptidases

يحتوي مزيج الانزيمات الحالة للبروتين المستخدمة في صناعة الأغذية إنزيمات البيتيداز الداخلية على نحو أولي (النوعية والتصنيف في المقطع 2.5.4.1). وتعزل هذه الإنزيمات من الأعضاء الحيوانية والنباتات الراقية أو الكائنات الحية المجهرية، أي من أوساط تخمّرها (الجدول 22.2). والأمثلة على استعمالها كما يلي. تضاف إنزيمات البروتيناز إلى دقيق القمح في إنتاج بعض منتجات الخبز لتعديل خواص انسياب العجين، وبالتالي ثبات المنتج النهائي. ويُحلمه غلوتين القمح الثابت أو القاسي جزئياً أثناء مثل هذه المعاملة للعجين إلى الغلوتين من النمط الناعم/الليّن (قارن 5.4.1.4.15).

الجدول 22.2: إنزيمات الببتيداز (البروتيناز) المستخدمة في تصنيع الغذاء

الاسم	المصدر	pH الأمثل	مدى ثبات pH الأمثل
	A. Peptidases of animal origin		
Pancreatic proteinase[a]	Pancreas	9.0[b]	3–5
Pepsin	Gastric lining of swine or bovine	2	
Chymosin	Stomach lining of calves or genetically engineered microorganisms	6–7	5.5–6.0
	B. Peptidases of plant origin		
Papain	Tropical melon tree (*Carica papaya*)	7–8	4.5–6.5
Bromelain	Pineapple (fruit and stalk)	7–8	
Ficin	Figs (*Ficus carica*)	7–8	
	C. Bacterial peptidases		
Alkaline proteinases e. g. subtilisin	*Bacillus subtilis*	7–11	7.5–9.5
Neutral proteinases e. g. thermolysin	*Bacillus thermoproteolyticus*	6–9	6–8
Pronase	*Streptomyces griseus*		
	D. Fungal peptidases		
Acid proteinase	*Aspergillus oryzae*	3.0–4.0[d]	5
Neutral proteinase	*Aspergillus oryzae*	5.5–7.5[d]	7.0
Alkaline proteinase	*Aspergillus oryzae*	6.0–9.5[d]	7–8
Proteinase	*Mucor pussillus*	3.5–4.5[d]	3–6
Proteinase	*Rhizopus chinensis*	5.0	3.8–6.5

[a] خليط من التربسين والكيموتربسين وببتيدازات مختلفة مع الأميلاز والليباز كإنزيمات مرافقة.

[b] مع الكازئين كركازة.

[c] خليط من مختلف إنزيمات الببتيداز الداخلية والخارجية وشاملة على أمينو-وكربوكسي ببتيداز.

[d] مع الهموغلوبين كركازة.

وفي صناعة الألبان، يُنجز تكوين خثرة الكازئين بوساطة الكيموزين أو الإنفحة rennin (قارن الجدول 20.2) عبر آلية تفاعل موصوفة في المقطع 1.1.2.1.10 ويرسّب الكازيئين أيضاً بفعل إنزيمات بروتيناز أخرى عبر آلية تكتنف نشاطاً ثانوياً حالاً للبروتين مؤدياً إلى منتجات منقوصة التخثّر وقوة تخثر أقل. من الضروري أن تخلو الإنفحة من إنزيمات البروتيناز الأخرى غير المرغوبة ولهذا تكون ملائمة خصوصاً لصنع الجبن. على كل حال، ثمّة نقص في المنفحة لأنها تُعزل من معدة العجل الرضيع. ولكن يمكن إنتاج هذا الإنزيم الآن باستخدام الكائن الحي المجهري المهندس وراثياً. فإنزيمات البروتيناز من العفنة من النوع *Mucor miehei* والعفنة الجبّانة *M.pusillus* والطفيلية *Endothia parasitica* هي استبدال ملائم من أجل الإنفحة.

تستخدم إنزيمات البروتيناز النباتية (قارن الجدول 22.2) وتلك من الكائنات الحية المجهرية لإنضاج اللحم وتطريته. وتتمثل المشكلة العملية التـــي ينبغي حلها في كيفية إنجاز توزّع متجانس للإنزيمات في النسيج العضلي. وتبدو الطريقة المختارة في حقن البروتيناز في مجرى الدم حالاً قبل الذبح، أو تجديد إماهة اللحم المجفّف بالتجميد في محاليل الإنزيم.

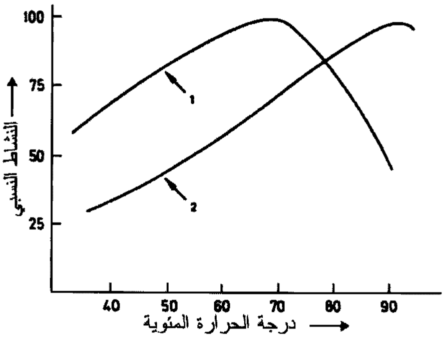
يترابط العكر البارد في البيرة مع ترسّب البروتين. ويمكن إزالة هذا بحلمهة البروتين باستخدام إنزيمات البروتيناز (قارن

الجدول 22.2). وقد اقتُرِح استعمال البابايين papain من قبل *Wallerstein* عام 1911. ويُعدّ إنتاج حلامات البروتين الكاملة أو الجزيئة بالطرق الإنزيمية مثالاً آخر عن الاستخدام الصناعي لانزيمات البروتيناز. ويستخدم هذا في تمييع بروتينات السمك لصنع منتجات ذات نكهات جيدة.

تتمثّل إحدى اهتمامات الحلمهة الإنزيمية للبروتينات في تجنُّب إطلاق الببتيدات ذات المذاق المرّ و/أو الحموض الأمينية المرّة (قارن 6.2.1 و3.3.1). فيجب توقع وجودها في غالبية البروتينات المعاملة (باستثناء الكولاجين) عندما يهبط الوزن الجزيئي لأجزاء/ شُدف الببتيد دون 6000. ويمكن تحويل الببتيدات مرّة المذاق، مثال، تلك المتكونة في إنضاج الجبن، إلى حلامة يُزال مرارها بإضافة مزيج من إنزيمات الببتيداز الداخلية والخارجية من الملبّنات Lactobacilli.

2.2.2.7.2 إنزيمات الأميلاز الألفا والبيتا α-and β-Amylases

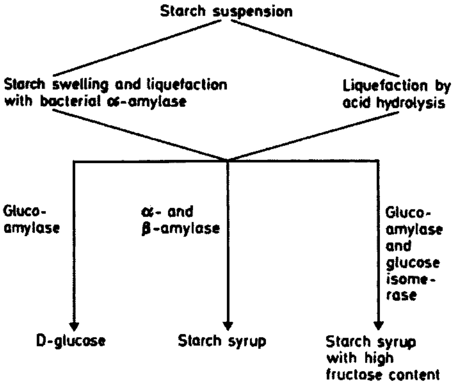
تُنتج إنزيمات الأميلاز من الجراثيم أو من الخميرة (الجدول 20.0) أو أنها تنتمي إلى مكوِّنات مستحضرات الشعير. إنّ إنزيمات الأميلاز الجرثومية المقاومة للحرارة، وخصوصاً تلك من العصوية الحزازانية *Bac.licheniformis* (الشكل 49.2) ذات أهمية لحلمهة نشاء الذرة (التهلُّم عند 105-110°م). ويمكن تحسين سرعة الحلمهة لهذه الإنزيمات أكثر بإضافة أيونات الكالسيوم Ca^{2+}. وإنّ إنزيمات الأميلاز الألفا المضافة للورت/نقيع الشعير في عملية إنتاج البيرة تسرِّع تدرّك النشا. وتستخدم هذه الإنزيمات أيضاً في صناعة الخبز (قارن 8.4.1.4.15).



الشكل 49.2: نشاط الأميلاز الألفا كمتأثر بدرجة الحرارة. (1) الأميلاز الألفا من *العصوية الرقيقة Bacillus subtilis*، (2) من *العصوية الحزازانية Bacillus licheniformis*

3.2.2.7.2 الغلوكان-4,1-α-D-غلوكوزيداز Glucan-1,4-α-D-Glucosidase

يشطِر أميلاز الغلوكوز وحدات الغلوكوز-β-D من النهاية غير المختزلة للغلوكان-α-D-4,1. تُشطر الرابطة المتشعّبة/المتفرّغة α-6,1 الموجودة في الأميلو-بكتين، بسرعة حوالي 30 مرة أبطأ من الروابط-α-4,1 الموجودة في سلاسل مستقيمة. يُنتج مستحضر الإنزيم من المستنبتات الجرثومية والفطرية. وإنّ إزالة إنزيمات الترانسغلوكوزيداز التــي تحفّز، على سبيل المثال، انتقال الغلوكوز إلى مالتوز، منقصةً بذلك إنتاج الغلوكوز في عملية تسكير النشا saccharification، تُعدّ هامةً في إنتاج أميلاز الغلوكوز glucoamylase. وتوضّح عملية تسكير النشا في (الشكل 50.2). ففي عملية إنزيمية صرفة (الجانب الأيسر من الشكل) يحدُث تورّم (انتفاخ) وتهلّم وتسييل النشا في خطوة مفردة باستخدام الأميلاز الألفا الجرثومي الثابت تجاه التسخين (قارن 2.2.2.7.2). ويُعطي فعل إنزيمات الأميلاز شراب النشا المكوّن من مزيج من الغلوكوز والمالتوز والدكسترينات (قارن 2.3.4.1.19).



الشكل 50.2: التدرك الإنزيمي للنشا.

4.2.2.7.2 البولولاناز (إيزوأميلاز) Pullulanase (Isoamylase)

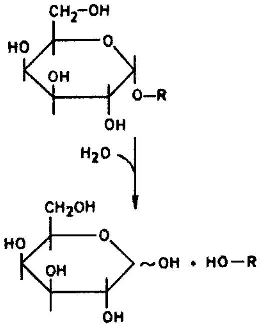
يستعمل البولولاناز (قارن 4.1.5.4.4) في عملية التخمير وحلمهة النشا. ويعطي بالتوليف مع الأميلاز البيتا شراب النشا ذا المحتوى الكبير من المالتوز

5.2.2.7.2 الغلوكاناز-β-D-(4)1,3-الداخلية Endo-1,3(4)-β-D-Glucanase

إن الغلوكانات البيتا من الشعير تزيد لزوجة نقيع المولت في عملية التخمير وتعيق الترشيح. وإنّ الحلمهة الإندو الإنزيمية تُنقص هذه اللزوجة.

6.2.2.7.2 الغالاكتوزيداز-α-D α-D-Galactosidase

يهاجم هذا الإنزيم والإنزيمات التالية (متضمنةً المقطع 9.2.2.7.2) النهايات غير المختزلة لثنائي وقليل وعديدات السكاريد مع إطلاق أحادي السكاريد المطرافي/النهائي. وتتوضّح نوعية الركازة من اسم الإنزيم، مثال، الغالاكتوز-α-D.



(111.2)

في إنتاج السكروز من الشمندر السكري (قارن 2.1.4.1.19)، فإنّ المستحضر الإنزيمي من الجرثيّة نوع *Mortiella vinacea* يحلمه الرافينوز ويحسّن بالتالي إنتاج السكر الحُبيبـــي في خطوة التبلور. وإنّ الرافينوز بمقادير > 80% يمنع على نحو فعّال تبلور السكروز.

ينشأ إنتاج الغاز (تطبل البطن) في المعدة أو الأمعاء المُنتج من البقول من ستاكيوز السكر stachyose (قارن 5.2.16). فعندما يُشطر رباعي السكاريد هذا بوساطة الغالاكتوزيداز-α-D، يُزال تطبّل البطن من هذا المصدر.

7.2.2.7.2 الغالاكتوزيداز-β-D (اللاكتاز) α-D-Galactosidase (Lactase)

تستخدم مستحضرات الإنزيم من الفطور (الرشاشية السوداء *Aspergillus niger*) أو من الخميرة، في صناعة الألبان لحلمهة اللاكتوز. ويُطبَّق تقييد حركة الإنزيمات لإنتاج الحليب الملائم للأشخاص الذين يعانون من سوء امتصاص اللاكتوز. ويستخدم الحليب المعامل بهذه الطريقة أيضاً لصنع منتجات مشابهة الحليب المقشود أو الآيس كريم تجنباً لتداخُل اللاكتوز بسبب قلّة ذوبانه.

8.2.2.7.2 الفركتوفورانوزيداز-β-D (إنفرتاز) α-D-Fructofuranosidase (Invertase)

تستخدم مستحضرات الإنزيم المعزول من ذراري/سلالات خميرة نوعية من أجل انقلاب السكاروز (السُكروز) في صناعة الحلويات والسكّر نبات. فالسكر المنقلب أكثر ثباتاً وهو أحلى من السكاروز بسبب وجود الفركتوز الحرّ

9.2.2.7.2 الرامنو زيداز-α-L α-L-Rhamnosidase

تحتوي بعض عصائر الليمون والبورية purées/الأطعمة (خصوصاً من العنب) على نارينجين، ثنائي هيدروكالكون ذي الطعم المرّ جداً. وتعطي معاملة النارينجين بالمستحضرات التوليفية من الرامنوزيداز-α-L، الغلوكوزيداز-β-D، مركب غليكون غير مرّ هو النارينجين (قارن 4.5.2.1.18).

10.2.2.7.2 إنزيمات السلولاز والهيميسيلولاز Cellulases and Hemicellulases

يمكن تحسين جودة خبز طحين الشيلم ومدة التخزين لخبز الشيلم عبر الحلمهة الجزئية لسكاريدات البنتوزان في الشيلم، تُعدّ مستحضرات البنتوزاناز التقنية مزيجاً من إنزيمات الغليكوزيداز البيتا (الإنزيمات-3,1 و4,1-زيلاناز-β-D، وغيرها).

يُعدّ ذوبان مقوِّمات النبات بنقعها في مستحضر الإنزيم (مرس ونقع) عملية بسيطة واقتصادية. تحتوي مثل هذه المستحضرات عادةً إنزيمات السلولاز الخارجية والداخلية، وإنزيمات المانوزيداز الألفا والبيتا والإنزيمات الحالّة للبكتين (قارن 13.2.2.7.2). والأمثلة على الإستعمال هي: إنتاج الأطعمة المغلية/البورية من الفواكه والخضار (المنتجات المهروسة/المجروشة)، وتلاشي أوراق الشاي، أو إنتاج البطاطا المجروشة منـــزوعة الماء. وتستخدم هذه الإنزيمات لمنع الضرر الميكانيكي للجدران الخلوية أثناء الجرش/ الهرس، وبالتالي منع التصفية الزائدة للنشا الهلامي من الخلايا، ممّا يجعل البوريه/الأطعمة المغلية دبقة جداً.

يوصى بإنزيمات الغليكوزيداز (إنزيمات السلولاز والأميلاز من الرشاشية السوداء) بالتوليف مع إنزيمات البروتيناز من أجل إزالة القشور من القريدس. إذ تُفكّك القشور ومن ثم يُشطف في تيار مائي.

11.2.2.7.2 الليزوزيم Lysozyme

تتكون الجدران الخلوية للجراثيم إيجابية الغرام من ببتيدوغليكان (مرادف للمورين murein). ويتكوّن الببتيدوغليكان من وحدات متكررة من ثنائي السكاريد N-أسيتيل غلوكوزامين (NAG) وحمض N-أسيتيل موراميك (NAM) متصلين عبر الروابط الغليكوزيدية-β-4,1، وببتد رباعي وجسر/رابط ببتيدي خماسي الغليسين. وتتناوب الثمالتان NAG وNAM في الببتيدوغليكان وتكوّن سلسلة خطية عديدة السكاريد.

يذيب الليزوزيم (قارن 4.1.3.2.11) الببتيدوغليكان عبر شطر الرابطة-β-4,1 بين NAG وNAM. ويوصى بالمستحضرات التوليفية التـــي تحتوي الليزوزيم والنيسين nisin (قارن 3.4.3.1) لحفظ مستحضرات اللحوم وصلصات السلطة ومستحضرات الأجبان. إنها فعالة أكثر من المكوِّنات فيها.

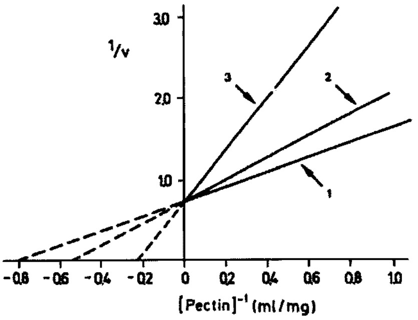
12.2.2.7.2 ثيوغليكوزيداز Thioglucosidase

إنّ البروتينات من بذور فصيلة الخردل (الفصيلة الكرنبية Brassicaceae)، مثل اللفت/السلجم turnip، وبذر الشلجم rapeseed أو الخردل الأسمر أو الأسود، تحتوي غلوكوزينولات يمكن تفكيكها إنزيمياً إلى زيوت الخردل اللاذعة (إسترات حمض الإيزوسيانيك، R–N=C=S). وتُعزل هذه الزيوت عادةً بالتقطير بالبخار. ويغطي المقطع 5.6.2.1.17 تفاعلات الثيوغليكوزيداز وبعض الغلوكوزينولات الموجودة في الفصيلة الكرنبية.

13.2.2.7.2 الإنزيمات الحالة للبكتين Pectolytic Enzymes

إن الإنزيمات الحالة للبكتين موصوفة في المقطع 2.5.4.4 يتندّف حمض البكتيك الذي يتحرّر بإنزيمات استزاز ميثيل البكتين، في وجود أيونات الكالسيوم Ca^{2+}. ويُعدّ هذا التفاعل مسؤولاً عن التندّف "الضبابـــي" غير المرغوب في عصائر الليمون. ولا يُرى هذا التفاعل بعد إزالة نشاط الإنزيم حرارياً عند حوالي الدرجة 90°م. على كل حال، تؤدي مثل هذه المعاملة إلى تدهور عبير العصير. وقد أظهرت التقصيّات عن إستزاز البكتين في قشر البرتقال أنّ نشاط هذا الإنزيم يتأثّر بالمثبطات التنافسية: حمض الأليغوغالاكتورونيك وحمض البكتيك (قارن الشكل 51.2) وبالتالي، يمكن منع عكر عصير الليمون/الحمضيات بإضافة مثل هذه المركبات.

تستخدم الإنزيمات الحالة للبكتين لتنقية عصائر الفاكهة والخضار. وإن آلية التنقية كمايلي: يتكون لب الجسيمات المسببة للعكر من الكربوهيدرات والبروتينات (35%). وللمجموعات صِنوانيّة البروتون لهذه البروتينات شحنة إيجابية عند pH عصير الفاكهة (3.5). تكوِّن جزيئات البكتين المشحونة سلبياً القشرة الخارجية للجسيم. وإنّ الإنحلال الجزئي للبكتين يكشف اللب الإيجابـــي. يلي هذا تكدُّس عديد الكاتيون وعديد الأنيون، مؤدياً إلى التندّف. وإنّ تنقية العصير بالهلام (يُعدّ الهلام مشحون إيجاباً عند الباهاء 3.5) وتثبيط التنقية بالألجينات التـــي تُعدّ عديدة الأنيون عند pH 3.5 يدعم هذا الطِراز المقترح.



الشكل 51.2: نشاط استزاز البكتين (البرتقال) كمتأثّر بالمثبطات (بحسب *Termote*، 1977) (1) بدون مثبط، (2) حموض الغالاكتورونيك السباعي hepta والثمانـــي octa، (3) حمض البكتيك.

إضافةً إلى الإنزيمات الحالّة للبكتين تقوم بدور هام في تصنيع الغذاء، فتزيد إنتاج عصائر الفاكهة والخضار وإنتاج الزيت من ثمار الزيتون.

14.2.2.7.2 إنزيمات اللّيباز Lipases

إنّ آلية نشاط اللّيباز موصوفة في المقطع 1.1.7.3. وتستخدم اللّيباز من المصادر المِكروبية (مثال، المبيضّة الحالّة للشحم *Candida lipolytica*) لتحسين النكهة في صناعة الأجبان.

وتُعدّ الحلمهة المحدودة لدهن الحليب أيضاً ذات أهمية في إنتاج حليب الشوكولا. إنها تحسِّن "خاصّة الحليب" في النكهة ومن الممكن أيضاً استخدام الليباز في هذه السلعة.

يُعاق خلل المذاق لمنتجات الخبز بوساطة الليباز، ربما عبر إطلاق المركبات أحادية الأسيل غليسيرول وثنائية الأسيل غليسيرول (قارن 4.4.15). ويمكن تسهيل إزالة الدهن من العظام الذي يحدث ضمن شروط خفيفة عند إنتاج الجيلاتين، باستخدام الحلمهة المحفّزة بالليباز.

15.2.2.7.2 إنزيمات التانّاز Tannases

تحلمه إنزيمات التاناز المركبات عديدة الفينول (التانينات):

$$\text{Digallate} \xrightarrow{H_2O} \text{Gallate} \qquad (112.2)$$

على سبيل المثال، تُمنع المستحضرات المستخرجة من الرشاشية السوداء تطوّر العكر في خلاصات الشاي الباردة.

16.2.2.7.2 الغلوتاميناز Glutaminase

يحفِّز هذا الإنزيم حلمهة الغلوتامين (الصيغة 113.2). وفي مستحضرات اللحوم، يُعدّ إضافة مستحضر إنزيم من العصوية الرقيقة *Bacillus subtilis* خاضعاً للنقاش. إنه يزيد تركيز حمض الغلوتاميك، الذي يساهم في طعم/مذاق اللحم على نحو ملموس.

$$H_2N-\underset{}{\overset{COOH}{\overset{|}{C}H}}-CH_2-CH_2-CONH_2 \xrightarrow[NH_3]{H_2O} H_2N-\overset{COOH}{\overset{|}{C}H}-CH_2-CH_2-COOH \qquad (113.2)$$

3.2.7.2 إنزيمات المصاوغة Isomerases

من هذه المجموعة من الإنزيمات، فإن مصاوغة الغلوكوز، التـــي تستخدم في إنتاج شراب النشا ذي المحتوى الكبير من الفركتوز (قارن 5.3.4.1.19). الهامة جداً. ويُعدّ الإنزيم المستخدم صناعياً من منشأ مِكروبـــي. ويُصنَّف هذا الإنزيم تحت اسم "مصاوغة الزيلوز" (قارن الجدول 4.2) لأن نشاطه في مصاوغة الزيلوز أكبر من مصاوغته للغلوكوز.

4.2.7.2 إنزيمات الترانسفيراز Transferases

إن ترانسفيراز غلوتاميل-γ-غلوتامين البروتين (ترانسغلو تاميناز TGase) يحفِّز نقل الأسيل بين مجموعة الغاما كربوكسي أميد للغلوتامين المرتبط بالببتيد (مانح الأسيل) والأمينات الأولية (متقبِّل الأسيل، I في الصيغة 114.2)، مثال، الليزين المرتبط بالببتيد (II في الصيغة 114.2). تتفاعل أيضاً أميدات الحمض والحموض الأمينية. وترتبط البروتينات أو الببتيدات تصالبياً بهذه الطريقة. وعند غياب الأمينات، يستطيع TGase تحفيز نزع أمين ثمالات الغلوتامين في البروينات بوساطة H_2O كمتقبِّل للأسيل (III في الصيغة 114.2).

$$\begin{aligned}
&\text{I.}\quad [Gln]-CO-NH_2 + R-NH_2 \longrightarrow [Gln]-CO-NH-R + NH_3\\
&\text{II.}\quad [Gln]-CO-NH_2 + H_2N-[Lys] \longrightarrow [Gln]-CO-NH-[Lys] + NH_3\\
&\text{III.}\quad [Gln]-CO-NH_2 + HOH \longrightarrow [Gln]-CO-OH + NH_3
\end{aligned} \qquad (114.2)$$

يقوم TGase بدور هام في استقلاب الحيوانات والنباتات. ولإنتاج هلامات البروتين (قارن 3.3.6.4.1)، فإن الـ TGase من الشعّاء، الكبكوبية العقدية نوع *Streptoverticillum mobaraenase* ذو أهمية خاصّة. وعلى خلاف الإنزيمات TGases من الثدييات، فإن نشاط هذا الإنزيم، الذي يُطلق بمقادير كبيرة من الكائنات الحية المجهرية إلى الوسط المغذي، لا يعتمد على Ca^{2+}. ويتكون هذا الإنزيم من 331 حمضاً أمينياً (M_r: 37,842) معروفة التسلسل. ربما تكون ثمالة السيستئين عند المركز الفعّال. وتقع الباهاء المثلى للـ TGase بين 5، 8. ويمكن استخدام هذا الإنزيم أيضاً عند درجات الحرارة المنخفضة ويتمسّخ سريعاً عند الدرجة 70°م. ترتبط البروتينات تصالبياً بتكوين روابط إيزوببتيد الليزين-ε (غاما غلوتاميل). على كل حال، لا ينقص التوافر البيولوجي لليزين على نحو كبير. ولاتعتمد الخواص اللزجة والمرنة لهلامات البروتين الناتج على نمط البروتينات والشروط التحفيزية (تركيز TGase، وpH، ودرجة الحرارة، والزمن)، فقط، بل أيضاً على المعاملة المسبقة للبروتين، مثال، التمسّخ بالتسخين.

ويظهر (الجدول 23.2) التطبيقات الممكنة للإنزيم TGase في إنتاج الغذاء.

الجدول 23.2: تطبيقات ترانسفلوتاميناز الممكنة

المواد الخام	التطبيق
لحم	لحم معاد البنية من قطع صغيرة
	إعادة خلال جزئي لمساعدات إنتاج النقانق
سمك	إنتاج هلام السمك
	إقلال فقد الماء أثناء إزالة تجميد الأسماك
حليب	تحكم في بنية اليوغرت منخفضة الدهن لإنتاج حساس طعم المنتج كامل الدهن
	زيادة انحلال الكازئين في وجود أيونات Ca^{2+} أو عند pH المنخفض مثال المشروبات
	إيجاد تصالب رابط بروتين المصل لزيادة البروتين في ناتج الأجبان
قمح	تقسية طحين القمح الطري لإنتاج المعكرونة

8.2 المراجع

Acker, L., Wiese, R.: Über das Verhalten der Lipase in wasserarmen Systemen. Z. Lebensm. Unters. Forsch. *150*, 205 (1972)

Anklam, E., Gadani, F., Heinze, P., Pijnenberg, H., Van Den Eede, G.: Analytical methods for detection and determination of genetically modified organisms in agrictultural crops and plant-derived food products. Eur. Food Res. Technol. *214*, 2 (2002)

Baudner, S., Dreher, R.M.: Immunchemische Methoden in der Lebensmittelanalytik – Prinzip und Anwendung. Lebensmittelchemie *45*, 53 (1991)

Bender, M.L., Bergeron, R.J., Komiyama, M.: The bioorganic chemistry of enzymatic catalyis. John Wiley & Sons: New York. 1984

Bergmeyer, H.U., Bergmeyer, J., Graßl, M.: Methods of enzymatic analysis. 3rd edn., Vol. 1 ff., Verlag Chemie: Weinheim. 1983ff

Bergmeyer, H.U., Gawehn, K.: Grundlagen der enzymatischen Analyse. Verlag Chemie: Weinheim. 1977

Betz, A.: Enzyme. Verlag Chemie: Weinheim. 1974

Birch, G.G., Blakebrough, N., Parker, K.J.: Enzyme and food processing. Applied Science Publ.: London. 1981

Blow, D.M., Birktoft, J.J., Harley, B.S.: Role of a buried acid group in the mechanism of action of chymotrypsin: Nature *221*, 337 (1969)

Dreher, R.M., Märtlbauer, E.: Moderne Methoden in der Lebensmittelanalytik – Enzymimmunoassays und DNS-Hybridsierungstests. Lebensmittelchemie *49*, 1 (1995)

Eriksson, C.E.: Enzymic and non-enzymic lipid degradation in foods. In: Industrial aspects of biochemistry (Ed.: Spencer, B.), Federation of European Biochemical Societies, Vol. 30, p. 865, North Holland/American Elsevier: Amsterdam. 1974

Fennema, O.: Actvity of enzymes in partially frozen aqueous systems. In: Water relations of foods (Ed.: Duckworth, R.B.), p. 397, Academic Press: London–New York–San Francisco. 1975

Gachet, E., Martin, G.G., Vigneau, F., Meyer, G.: Detection of genetically modified organisms (GMOs) by PCR: a brief review of methodologies available. Trends Food Sci. Technol. *9*, 380 (1999)

Gray, C.J.: Enzyme-catalysed reactions. Van Nostrand Reinhold Comp.: London. 1971

Potthast, K., Hamm, R., Acker, L.: Enzymic reactions in low moisture foods. In: Water relations of foods (Ed.: Duckworth, R.B.), p. 365, Academic Press: London–New York–San Francisco. 1975

Reed, G.: Enzymes in food processing. 2nd edn., Academic Press: New York–London. 1975

Richardson, T.: Enzymes. In: Principles of food science, Part I (Ed.: Fennema, O.R.), Marcel Dekker, Inc.: New York–Basel. 1977

Schellenberger, A. (Ed.): Enzymkatalyse, Springer-Verlag, Berlin, 1989

Schwimmer, S.: Source book of food enzymology. AVI Publ. Co.: Westport, Conn. 1981

Scrimgeour, K.G.: Chemistry and control of enzyme reactions. Academic Press: London–New York. 1977

Segel, I.H.: Biochemical calculations. John Wiley and Sons, Inc.: New York. 1968

Shotton, D.: The molecular architecture of the serine proteinases. In: Proceedings of the international research conference on proteinase inhibitors (Eds.: Fritz, H., Tschesche, H.), p. 47, Walter de Gruyter: Berlin–New York. 1971

Straub, J.A., Hertel, C., Hammes, W.P.: Limits of a PCR-based detection method for genetically modified soya beans in wheat bread production. Z. Lebensm. Unters. Forsch. A *208*, 77 (1999)

Suckling, C.J. (Eds.): Enzyme chemistry. Chapman and Hall: London. 1984

Svensson, S.: Inactivation of enzymes during thermal processing. In: Physical, chemical and biological changes in food caused by thermal processing (Eds.: Hoyem, T., Kvalle, O.), p. 202, Applied Science Publ.: London. 1977

Termote, F., Rombouts, F.M., Pilnik, W.: Stabilization of cloud in pectinesterase active orange juice by pectic acid hydrolysates. J. Food Biochem. *1*, 15 (1977)

Teuber, M.: Production of chymosin (EC 3.4.23) by microorganisms and its use for cheesemaking. Int. Dairy Federation, Ann. Sessions Copenhagen 1989, B-Doc 162

Uhlig, H.: Enzyme arbeiten für uns – Technische Enzyme und ihre Anwendung. Carl Hanser Verlag, München, 1991

Whitaker, J.R.: Principles of enzymology for the food sciences. 2nd edn Marcel Dekker, Inc.: New York. 1993

Whitaker J.R., Sonnet, P.E. (Eds.): Biocatalysis in Agricultural Biotechnology. ACS Symp. Ser. 389, American Chemical Society, Washington DC, 1989

Zaborsky, O.R.: Immobilized enzymes. CRC-Press: Cleveland, Ohio. 1973

Guibault, G.G.: Analytical uses of immobilized enzymes. Marcel Dekker, Inc.: New York. 1984

Hendrickx, M., Ludikhuyze, L., Van den Broek, I., Weemaes, C.: Effects of high pressure on enzymes related to food quality. Trends Food Sci. Technol. *9*, 197 (1998)

International Union of Biochemistry and Molecular Biology: Enzyme nomenclature 1992. Academic Press: New York–San Francisco–London. 1992

Kessler, H.G.: Lebensmittel- und Bioverfahrenstechnik, Molkereitechnologie, 3. Auflage, Verlag A. Kessler, Freising, 1988

Kilara, A., Shahani, K. A.: The use of immobilized enzymes in the food industry: a review. Crit. Rev. Food Sci. Nutr. *12*, 161 (1979)

Koshland, D.E.: Conformation changes at the active site during enzyme action. Fed. Proc. *23*, 719 (1964)

Koshland, D.E., Neet, K.E.: The catalytic and regulatory properties of proteins. Ann. Rev. Biochem. *37*, 359 (1968)

Lehninger, A.L.: Biochemie. Verlag Chemie: Weinheim. 1977

Levine, H., Slade, L.: A polymer physico-chemical approach to the study of commercial starch hydrolysis products (SHPs). Carbohydrate Polymers *6*, 213 (1986)

Matheis, G.: Polyphenoloxidase and enzymatic browning of potatoes (*Solanum*). Chem. Microbiol. Technol. Lebensm. *12*, 86 (1989)

Meyer, R., Candrian, U.: PCR-based DNA analysis for the identification and characterization of food components. Lebensm. Wiss. Technol. *29*, 1 (1996)

Morris, B.A., Clifford, M.N. (Eds.): Immunoassays in food analysis. Elsevier Applied Science Publ.: London. 1985

Morris, B.A., Clifford, M.N., Jackman, R. (Eds.): Immunoassays for veterinary and food analysis. Elsevier Applied Science, London, 1988

Motoki, M., Seguro, K.: Transglutaminase and its use for food processing. Trends Food Sci. Technol. *9*, 204 (1998)

Page, M.I., Williams, A. (Eds.): Enzyme mechanisms. The Royal Society of Chemistry, London, 1987

Palmer, T.: Understanding enzymes. 2nd edn., Ellis Horwood Publ.: Chichester. 1985

Perham, R.N. et al.: Enzymes. In: Ullmann's encyclopedea of industrial chemistry, 5th Edition, Volume A23, p. 341, Verlag VCH, Weinheim, 1987

Phipps, D.A.: Metals and metabolism. Clarendon Press: Oxford. 1978

Plückthun, A.: Wege zu neuen Enzymen: Protein Engineering und katalytische Antikörper. Chem. unserer Zeit *24*, 182 (1990)

3. الشــحوم Lipids

1.3 مقدمة Foreword

تتكون الشحوم من وحدات بنيوية واضحة الكره للماء، ولو أن الذوبان ميّزة بنيوية عامة فهي صفة فريدة لهذه الفئة من المركبات. تذوب الشحوم في المُحلات العضوية ولا تذوب في الماء. وعدم ذوبانيتها في الماء صفة تحليلية تستعمل كأساس لتسهيل فصلها عن البروتينيات والكربوهيدرات. وبعض الشحوم مواد فعّالة سطحياً لأنها جزيئات متذبذبة، تحوي جزأين، أحدهما محب للماء والآخر كاره للماء، وبالتالي فيها صفة قطبية، وبذلك فهي مختلفة بوضوح عن الشحوم المعتدلة. يدخل أسلوب المقاربتين السابقتين، بصفة عامة، في تصنيف الشحوم الموجودة في الجدول 1.3.

إن معظم الشحوم هي مشتقات للحموض الدهنية، وفي تسميتها بشحوم الأسيل تجيء الحموض الدهنية فيها على هيئة استرات أو في مجموعات شحمية صغيرة على هيئة أميد (الجدول 1.3). تُؤثر ثمالة الأسيل بقوة في الصفة الكارهة للماء وفي نشاط شحوم الأسيل.

الجدول 1.3: تصنيف الشحوم

A. التصنيف وفق خصائص "جزء الأسيل"	
I. شحوم بسيطة (غير قابلة للتصبن)	
الحموض الدهنية الحرة، شحوم أيزوبرينويد (سترويدات، أشباه كاروتين، أحادي تربينات، وكوفيرولات)	
II. شحوم الأسيل (قابلة للتصبن)	المكونات
أحادي، ثنائي، ثلاثي أسيل غليسيرول	حموض دهنية، غليسيرول
فوسفوليبيدات (فوسفاتيدات)	حموض دهنية، غليسرول أو سفينكوزين، حمض الفسفور، قاعدة عضوية.
غلايكوليبيد	حموض دهنية - غليسيرول أو سفينكوزين، أحادي أو ثنائي أو قليل السكريد.
شحوم ديول	حموض دهنية، ايثان، بروبان أو بوتان ديول.
شموع	حموض دهنية، كحولات دهنية
استرات الستيرول	حموض دهنية، ستيرول
B. التصنيف وفق للخاصة "معتدل - قطبــي"	
الشحوم المعتدلة	الشحوم القطبية (المتذبذبة)
الحموض الدهنية (> C12)	غلسيروفوسفوليبيد
أحادي، ثنائي، ثلاثي أسيل غليسيرول.	غلسيروغلايكوليبيد
ستيرولات، استرات الستيرولات	سفينيكوفوسفوليبيد
أشباه الكروتين	سفينيكوغلايكوليبيد
الشموع	
توكوفيرول[a]	

[a] تعد غالباً شحوم توكوفيرولات والكوينونات شحميات رودكس (redox).

تعمل بعض الشحوم وحدات بنوية في تشكيل الأغشية البيولوجية التــي تحيط بالخلايا والجسيمات تحت الخلوية. ومثل

هذه الشحوم موجودة في جميع الأغذية، إلا أنها متوفرة بكمية أقل من 2% (قارن 1.4.3)، ورغم ذلك تستحق الانتباه الخاص لأن فعاليتها القوية تؤثر في خصائص الجودة الحسية للغذاء الذي توجد فيه.

تترسب ثلاثيات اسيل غليسيرول (وتسمى أيضاً ثلاثيات غليسيريد) في بعض النسج الحيوانية وفي أعضاء بعض النباتات، حيث يمكن أن يصل محتواها في نسج التخزين في هذه النباتات إلى 15-20% أو أعلى من ذلك، ولذلك تستخدم كمصدر تجاري لعزل ثلاثي أسيل غليسرول، الذي يغدو عند تكريره زيتاً أو دهناً صالحاً للأكل. وتعتمد الأهمية الغذائية الفيزيولوجية للشحوم على أنها جزيئات طاقة (37 كيلوجول/غ أو 9 كيلوحريرة/غ ثلاثي أسيل غليسيرول)، ومصدر للحموض الدهنية الأساسية والفيتامينات. إضافة إلى ما سبق لا تستغني صناعة الأغذية وإعدادها عن الخصائص الأخرى للشحوم، ومن هذه الخصائص سلوكها عند الانصهار وطعمها القشدي أو الزيتي الطيب الذي ميز من قبل مُستَقبِل عيّن حديثاً، وبذلك يبلغ مجموع هذه الخصائص ست خصائص جودة ذوقية (قارن 1.6.8). تعمل الدهون كمحلات لبعض مواد الذوق والعديد من مواد الرائحة. وبصورة عامة تغني الدهون الأغذية بالجودة، وهي هامة في الأغذية لتحقيق القوّام المرغوب، والشعور الفموي الخاص والرائحة واستبقاء الرائحة المرغوبة. كما يُذكر إضافة إلى ما سبق أن بعض الأغذية تحضر بالقلي العميق، عبر وضع الأغذية في دهن أو زيت وتسخينه إلى درجات حرارة عالية نسبياً.

تضم مركبات أصناف الشحوم بعضاً من مركبات الرائحة الهامة في الأغذية أو طلائع منها تتفكك إلى مركبات رائحة، ولا يستغنى عن بعض مركبات الشحوم كعوامل الاستحلاب في الغذاء، في حين نجد أن الشحوم الأخرى هامة لإذابة الصبغات وملونات الأغذية.

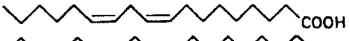
2.3 الحموض الدهنية Fatty Acids

1.2.3 التسمية والتصنيف Nomenclature and Classification

تحرر الشحوم الأسيلية بحلمأتها حموضاً كربوكسيلية أليفاتيه، تختلف في بنائها الكيميائي وتقسم إلى مجموعات وفقاً لطول سلسلتها الكربونية وعدد وموضع والتوضع الفراغي لروابطها المزدوجة، وكذلك وفقاً لوجود المجموعات الوظيفية الإضافية على طول السلاسل. ويعد توزع الحموض الدهنية في الأغذية صفة أخرى من صفات التفريق بينها.

في الجدول 2.3 الحموض الدهنية الكبرى الموجودة في الأغذية، حيث توجد حموض بالميتيك (النخيل)، أولييك (الزيت)، لينولييك غالباً بتراكيز مرتفعة، في حين تنتشر الحموض الدهنية الأخرى المذكورة في الجدول ولكن بكميات قليلة (الحموض الدهنية الكبرى تقابل الحموض الدهنية الصغرى). تدل بيانات النسب المئوية لتوزيع الحموض الدهنية بوضوح أن الحموض غير المشبعة هي الحموض السائدة في الطبيعة.

الجدول 2.3: البناء الكيميائي للحموض الدهنية الرئيسية

النسبة المئوية (%)[b]	الاسم الشائع	البنية[a]	الاختصار الملائم
2	Myristic acid		14:0
11	Palmitic acid		16:0
4	Stearic acid		18:0
34	Oleic acid		18:1(9)
34	Linoleic acid		18:2(9,12)
5	Linolenic acid		18:3(9, 12, 15)

[a] يبدأ ترقيم ذرات الكربون من كربون مجموعة الكربوكسيل حيث تأخذ الرقم 1

[b] النسبة المئوية مقدرة استناداً إلى الإنتاج العالمي لزيوت الطعام.

يشار إلى الحموض الدهنية عادة في الكتب والنشرات باختصار، مثل (18:2(9,12 التـــي تمثل حمض لينولييك. ويتوضح في هذا الاختصار عدد ذرات الكربون في سلسلة الحمض وعدد وموضع والتوضع الفراغي للروابط المزدوجة. تعد جميع الروابط موجودة بوضعية مقرون (cis)، وعند وجود رابطة مفروقة (Trans) يشار إليها بـــ "tr". يكتب الهيكل الكربونـــي للشحوم على هيئة خط متعرج (*zigzag* line) كما في (الجدول 2.3)، كما يشار إلى ذلك لاحقاً في المسح الموسع لبنية الشحوم.

1.1.2.3 الحموض الدهنية المشبعة Saturated Fatty Acids

يسود في الحموض الدهنية المشبعة الحموض غير المتشبعة والمستقيمة السلسلة وذات العدد الزوجي من ذرات الكربون (الجدول 6.3) في حين تدخل الحموض الدهنية قصيرة السلسلة، ذات الوزن الجزيئي المنخفض (14:0 >) فقط في تكوين ثلاثيات الغليسيريد لدهن الحليب وزيت جوز الهند وبذور النخيل، وتوجد في الطبيعة بشكل حر أو مؤسترة مع كحولات ذات وزن جزيئي صغير بكميات بسيطة وبخاصة في الأغذية النباتية وفي الأغذية المصنعة بمساعدة الأحياء الدقيقة، حيث تلعب عندها دور مواد رائحة.

الجدول 3.3 قيم عتبة الرائحة (الرائحة مع أو الطعم) للحموض الدهنية الحرة في أغذية متعددة.

	عتبة رائحة الحموض الدهنية (ملغ/كغ) في				
	القشدة		زبدة قشدة	دهن جوز الهند	
	الرائحة	الطعم	حلوة[a]	الرائحة	الطعم[b]
4:0	50	60	40	35	160
6:0	85	105	15	25	50
8:0	200	120	455	>1000	25
10:0	>400	90	250	>1000	15
12:0	>400	130	200	>1000	35
14:0	>400	>400	5000	>1000	75
16:0	n.d	n.d	10.000	n.d	n.d
18:0	n.d	n.d	15.000	n.d	n.d

[a] الرائحة والطعم مع بعضهما

[b] مقياس جودة الطعم: 4:0 متزنخ، 6:0 زنخ يشبه المعزي؛ 8:0 تنـــزع عفنـــي، صابونـــي؛ 10:0، 12:0؛ 14:0 صابونـــي.

n.d غير معين.

يضم الجدول 3.3 قيم عتبة الرائحة والطعم للحموض الدهنية في دهون القشدة والزبدة والكاكاو. وتبين الأرقام لدهنـــي القشدة والكاكاو انخفاض قيم عتبة الرائحة عن قيم عتبة الطعم للحموض الدهنية C_4 وC_6، بينما تنعكس هذه القيمة بالنسبة لحموض C_8 حتـــى C_{14}.

الجدول 4.3 تعتمد قيم عتبة الحموض الدهنية على أرقام pH في الوسط

الحموض الدهنية	العتبة (ملغ/كغ) في pH		
	3.2	4.5	6.0
4:0	0.4	1.9	6.1
6:0	6.7	8.6	27.1
8:0	2.2	8.7	11.3
10:0	1.4	2.2	14.8

[a] الرائحة والطعم

ويوضح الجدول 4.3 الازدياد الملحوظ في عتبة الرائحة مع ارتفاع قيم pH، وذلك لأن جزيء الحمض الدهنـــي غير المتأين هو الفعّال في الرائحة.

يلاحظ أثر التأثير المضاف للحموض في الخلائط: ففي الجدول 5.3 يبين الخليط 1 و2 أن إضافة مزيج من الحموض الدهنية C_{12}-C_4 إلى القشدة يعطي طعماً زنخاً صابونياً، إذا ما رُفعت محتويات حموض كبريل وكابريك ولوريل من 30% إلى 40% من قيم عتبة تركيزهما. وإن رفع نسبة هذه الحموض الدهنية أكثر إلى نحو 50% من عتبة تركيزها، كما في المزيج رقم 3 يؤدي إلى إعطاء رائحة زنخ عفنـــي.

الجدول 5.3 الرائحة والطعم في مزائج الحموض الدهنية في القشدة

التسلسل	مزيج الحموض الدهنية في					الرائحة	الطعم
	4:0	6:0	8:0	10:0	12:0		
	التركيز كنسبة مئوية من عتبة الرائحة[a]						
1	28	17	29/	31	30	n.O	n.T
2	28	17	40	42	37	n.O	زنخ، صابونـــي
3	28	17	52	53	45	زنخ، عفنـــي	زنخ/ صابونـــي
4	48	29	29	31	30	زنخ، عفنـــي	n.T
5	48	29	40	42	37	زنخ، عفنـــي	زنخ، صابونـــي

[a] يعتمد تركيز الحمض الدهنـــي على قيم العتبة الموجودة في الجدول 3.3 للرائحة لحمضي 4:0 و6:0 وللطعم لحمضي 8:0-12:0.

n.O. لا يوجد اختلاف في الرائحة كما هو في القشدة.

n.T. لا يوجد اختلاف في الطعم كما هو في القشدة.

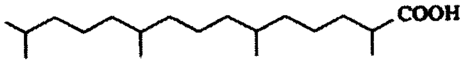
توجد بعض الحموض الدهنية ذات الوزن الجزيئي المرتفع (>18:0) في البقول (زبدة الفول السودانـــي)، وتستعمل، مثل مماثلاتها من الحموض ذات الوزن الجزيئي المنخفض، لتمييز مصدر الغلسيريد الثلاثي (قارن 3.2.5.14): توجد الحموض الدهنية ذات العدد الفردي من ذرات الكربون، مثل حمض فاليريك (5:0) وإينانثيك (7:0) (الجدول (6.3)، بكميات ضئيلة في الأغذية، ولكن بعض مماثلات هذه الحموض قصيرة السلسلة مكونات نكهة هامة. يوجد حمضان من الحموض الدهنية فردية ذرات الكربون في الحليب وفي عدد من الزيوت النباتية، وهما بينتا ديكانويك وحمض هبتاديكا نويك. إن الاسم العام "حمض مارغريك" للإشارة إلى 17:0 هو تمييز خاطئ. فقد قام *Chevreul* (1786-1889)، وهو أول من اكتشف أن الدهون هي استرات من الحموض الدهنية مع الغليسيرول، بصياغة كلمة "مارغرين" للإشارة إلى منتج من أوليومارغرين، وهي جزء مأكول من شحم البقر، معتقداً أن الناتج هذا هو حمض دهنـــي جديد (17:0)، ليتبين فيما بعد أن هذا المارغرين (حمض 17:0) هو مزيج من حمضين بالميتيك وستياريك.

نادراً ما توجد في الأغذية الحموض الدهنية ذات السلسلة المتشعبة من النمط ايزو - (مجموعة أيزوبروبيل كمجموعة طرفية) أو أنتـــي أيزو (مجموعة بوتيل ثانوية كمجموعة طرفية). إلا أنه عثر على حمضي برستانيك وفيتانيك في دهن الحليب (الجدول 6.3)، وهما حمضان مكونان من وحدات ايزوبرينويد الناتجة من تدرك سلسلة الفاتيول الموجودة في الكلوروفيل.

2.1.2.3 الحموض الدهنية غير المشبعة Unsaturated Fatty Acids

إن الحموض الدهنية غير المشبعة التـــي تسود في الشحوم تحوي واحداً أو اثنتين أو ثلاثاً من مجموعات الأليل في ثمالتها الأسيلية (الجدول 7.3). يشار عامة إلى الحموض الدهنية التـــي تحوي روابط مزدوجة معزولة (وهي مجموعة الميتيلين المغروزة بين رابطتين مضاعفتين بوضعية المقرون) باسم نمط - ايزولين أو باسم الحموض الدهنية غير المقرونة.

الجدول 6.3: الحموض الدهنية المشبعة

الاختصارات	الصيغة	الاسم النظامي	الاسم الشائع	نقطة الانصهار (°C)
A. الحموض الدهنية زوجية ذرات الكربون والسلسلة المستقيمة				
4:0	$CH_3(CH_2)_2COOH$	Butanoic acid	Butyric acid	−7.9
6:0	$CH_3(CH_2)_4COOH$	Hexanoic acid	Caproic acid	−3.9
8:0	$CH_3(CH_2)_6COOH$	Octanoic acid	Caprylic acid	16.3
10:0	$CH_3(CH_2)_8COOH$	Decanoic acid	Capric acid	31.3
12:0	$CH_3(CH_2)_{10}COOH$	Dodecanoic acid	Lauric acid	44.0
14:0	$CH_3(CH_2)_{12}COOH$	Tetradecanoic acid	Myristic acid	54.4
16:0	$CH_3(CH_2)_{14}COOH$	Hexadecanoic acid	Palmitic acid	62.9
18:0	$CH_3(CH_2)_{16}COOH$	Octadecanoic acid	Stearic acid	69.6
20:0	$CH_3(CH_2)_{18}COOH$	Eicosanoic acid	Arachidic acid	75.4
22:0	$CH_3(CH_2)_{20}COOH$	Docosanoic acid	Behenic acid	80.0
24:0	$CH_3(CH_2)_{22}COOH$	Tetracosanoic acid	Lignoceric acid	84.2
26:0	$CH_3(CH_2)_{24}COOH$	Hexacosanoic acid	Cerotic acid	87.7
B. الحموض الدهنية فردية ذرات الكربون والسلسلة المستقيمة				
5:0	$CH_3(CH_2)_3COOH$	Pentanoic acid	Valeric acid	−34.5
7:0	$CH_3(CH_2)_5COOH$	Heptanoic acid	Enanthic acid	−7.5
9:0	$CH_3(CH_2)_7COOH$	Nonanoic acid	Pelargonic acid	12.4
15:0	$CH_3(CH_2)_{13}COOH$	Pentadecanoic acid		52.1
17:0	$CH_3(CH_2)_{15}COOH$	Heptadecanoic acid	Margaric acid	61.3
C. الحموض الدهنية متشعبة السلسلة				
		2,6,10,14-Tetra-methyl-penta-decanoic acid	Pristanic acid	
		3,7,11,15-Tetra-methyl-hexa-decanoic acid	Phytanic acid	

إنّ العلاقة البنيوية الموجودة بين الحموض الدهنية اللامشبعة وغير المقرونة المشتقة من مسارات الاصطناع الحيوي العام تبين بوضوح متى يُعيّن موضع الرابطة المضاعفة بالعد من النهاية الميتيلية لسلسلة الحمض الدهنـــي (يجب التأكيد على تعيين الموقع باستعمال هذا الأسلوب من العد يتطلب استعمال اللاحقة ω أو n). وقد ضمت الحموض الدهنية التـــي لها النهايات الميتيلية المتماثلة في مجموعات، يوجد منها ثلاث مجموعات: ω3 (نمط لينولينيك)، ω6 (نمط لينولييك) وω9 (نمط حمض أولييك) (الجدول 7.3). وعند استعمال هذا التصنيف تنحصر الملامح البنيوية المنتشرة بوفرة في الحموض الدهنية C_{18} (الجدول 2.3) هي أيضاً موجودة في حموض دهنية أقل وجوداً، وهكذا نجد أن حمض ايروسيك (20:1) يوجد فقط في بذور عائلة الخردل (*Brassicaceae*) (قارن 5.2.2.3.14) ويعود إلى مجموعة ω9، في حين أن حمض أراشيدونيك (20:4) الموجود في اللحم والكبد وشحم الخنـــزير وشحوم بيض الدجاج يعود إلى مجموعة ω6، والحموض الدهنية C20-C22 التـــي تضم 5 و6 روابط مزدوجة، موجودة في شحوم السمك، وتعود إلى مجموعة ω3 (قارن 5.4.1.13 و2.1.3.14).

الجدول 7.3: الحموض الدهنية غير المشبعة

المختصر	البناء	الاسم الشائع	نقطة الانصهار (°C)
A. حموض دهنية بروابط مزدوجة مقرونة وغير مترافقة			
	مجموعة - ω9		
18:1 (9)	$CH_3-(CH_2)_7-CH=CH-CH_2-(CH_2)_6-COOH$	حمض أولييك	13.4
22:1 (13)	$-(CH_2)_{10}-COOH$	حمض أروسيك	34.7
24:1 (15)	$-(CH2)_{12}-COOH$	حمض نورفونيك	42.5
	مجموعة - ω6		
18:2 (9,12)	$CH_3-(CH_2)_4-(CH=CH-CH_2)_2-(CH_2)_6-COOH$	حمض لينولييك	-5.0
18:3 (6,9,12)	$-(CH=CH-CH_2)_3-(CH_2)_3-COOH$	حمض γ-لينولينيك	
20:4 (5,8,11,14)	$-(CH=CH-CH_2)_4-(CH_2)_2-COOH$	حمض أراشيدونيك	-49.5
	مجموعة - ω3		
18:3(9,12,15)	$CH_3-CH_2-(CH=CH-CH_2)_3-(CH_2)_6-COOH$	حمض α-لينولينيك	-11.0
20:5(5,8,11,14,17)	$-(CH=CH-CH_2)_5-(CH_2)_2-COOH$	EPA[a]	
22:6(4,7,10,13,16,19)	$-(CH=CH-CH_2)_6-CH_2-COOH$	DHA[a]	
	مجموعة - Δ9		
18:1(9)	$CH_3-(CH_2)_7-CH=CH-CH_2-(CH_2)_6-COOH$	حمض أولييك	13.4
16:1 (9)	$CH_3-(CH_2)_5-$	حمض بالميتولييك	0.5
14:1 (9)	$CH_3-(CH_2)_3-$	حمض ميريستولييك	
B. حموض دهنية بروابط مزدوجة مفروقة وغير مقرونة			
18:1 (tr9)	$CH_3-(CH_2)_7-CH^{tr} = CH-(CH_2)_7-COOH$	حمض ايلياديك	46
18:2 (tr9, tr12)	$CH_3-(CH_2)_4-CH^{tr} = CH-CH_2-CH^{tr} = CH-(CH_2)_7-COOH$	حمض لينوليلياديك	28
C. حموض دهنية بروابط مزدوجة مقرونة			
18:2 (9, tr11)	$CH_3-(CH_2)_5-CH^{tr}=CH-CHC=CH-(CH_2)_7-COOH$		
18:3 (9, tr11, tr13)	$CH_3-(CH_2)_3-CH^{tr}=CH-CH^{tr}=CH-CHC=CH-(CH_2)_7-COOH$	حمض α-إليوستياريك	48
18:3 (tr9, tr11,tr13)	$CH_3-(CH_2)_3-CH^{tr}=CH-CH^{tr}=CH-CH^{tr}=CH-(CH_2)_7-COOH$	حمض β-البوستياريك	71.5
18.4 (9,11,13,15)[b]	$CH_3-CH_2-(CH=CH)4-(CH_2)_7-COOH$	حمض باريناريك	85

[a] EPA: حمض ايكوسابنتانويك، DHA = حمض دوكوساهكسانويك

[b] لم يحدد التصاوغ الهندسي للروابط المزدوجة.

لا يصنع جسم الإنسان حمض لينولييك. ولذلك يعد هذا الحمض وحموض أخرى من مجموعة ω6 حموضاً أساسية يحتاجها الإنسان كمواد بناء للأغشية البيولوجية النشيطة. أما حمض α-لينولينيك، الذي ينتمي إلى مجموعة ω3 فإنه يصنع فقط من قبل النباتات، ويلعب دوراً غذائياً كحمض دهنـــي أساسي.

هناك علاقة شكلية في بعض الحموض الدهنية الأوليفينية غير المشبعة بالنظر إلى موقع الرابطة المزدوجة إذا عدَّت من النهاية الكربوكسيلية لسلسلة الحمض. وأن حمض أولييك، باليتولييك، ميريستولييك، تضمها مجموعة Δ9 (قارن مع الجدول 7.3). وأن الحمضين الأخيرين مكونات صغرى في الأغذية ذات المنشأ النباتـــي والحيوانـــي.

تعد الحموض الدهنية غير المشبعة التـــي يوجد في بنيتها رابطة مزدوجة بوضعية مفروق مع أو بوجود روابط مزدوجة مقرونة (الجدول 7.3) على أنها حموض غير عادية. لأنها تتشكل بتركيز ضئيل في الهدرجة الحيوية التـــي تجري في معدة الحيوانات المجترة وبالتالي توجد في اللحم والحليب (قارن 3.2.1.10). ومثل هذه الحموض اللامشبعة المفروقة تتشكل خلال العمليات التصنيعية للزيت والدهن (المعالجة الحرارية، تقسية الزيوت). ونظراً لأن وجود هذه الحموض غير مرغوب فيه انخفضت كميتها في المارغرين الألمانـــي من 8.5% (1994) إلى 1.5% (1996) وذلك عبر تحسين عملية الإنتاج. يُعطى لحموض لينولييك المقرونة (CLA) اهتمام خاص لأنها تساهم بكونها ذات تأثير مضاد للسرطان. وفي الحقيقة تعود الحموض الدهنية C_{18} ذات الرابطتين المزدوجتين، التـــي تختلف في موضعها وفي التصاوغ الهندسي، إلى مجموعة CLA. ويدل (الجدول 8.3) على مدى وجود هذه الحموض في الأغذية. وقد ميز فيها تسعة مصاوغات، بغض النظر عن الاستثناءات، يسود فيها (9c, 11tr) 18:2 (الجدول 8.3). توجد في الأغذية حموض دهنية مقرونة تملك ديين (Diene)، تريين (triene) أو تترايين (tetraene)، بخاصة في عدد من البذور الزيتية، ولكنها لا تلعب دوراً في تغذية الإنسان. ويبين الجدول 7.3 كمثال حمضين موجودين بصورة طبيعية فيها نظم تريين مقرون وتختلف في الوضعية الفراغية لرابطة مضاعفة واحدة في الموقع 9 (مقرون، مفروق).

الجدول 8.3: حموض لينولييك المترافقة في الأغذية

الأغذية	CLA[a] الكلي (غ/كغ دهن)	18:2(c9,tr11) (% من CLA[a])
الحليب	30-2	90
الزبدة	11.9-9.4	91
الجبن	7.1-0.6	90 -17
الجبن المطبوخ	8.9-3.2	90-17
الآيس كريم	4.9-3.8	76-73
قشدة حامضة	7.5	78
لبن رائب	9.0-5.1	82
لحم بقري مشوي	9.9-3.1	60
الزيوت النباتية، الزيوت الحيوانية البحرية	0.5-0.2	45

[a] CLA = حمض لينولييك المترافق.

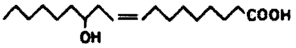
عندما تستحلب الحموض الدهنية اللامشبعة في الماء تعطي طعماً مراً، وبخاصة حمض α-لينولينيك الذي يبدي قيمة عتبة منخفضة (الجدول 9.3). وهكذا نرى ان طعماً غير مقبول يمكن وجوده في الأغذية نتيجة لتحرر الحموض الدهنية، وكما هو واضح في الجدول 9.3، ويتم ذلك عبر الحلمهة الإنزيمية لثلاثيات أسيل غليسيريد غير المشبعة، وهي في الأصل عديمة الطعم في المستحلب المائي.

الجدول 9.3: طعم المستحلب المائي للحموض الدهنية غير المشبعة

المركب	العتبة (ملي مول/ل)	الجودة
حمض أوليك	12–9	مُرة، حارقة، لاذعة
حمض إلياديك	22	مُرة، حارقة قليلاً، مرة، لاذعة
حمض لينولييك	6 – 4	مُرة، حارقة، لاذعة
حمض لينوليلاديك	11 – 5	مُرة، حارقة، خادشة
حمض γ-لينولينيك	6 – 3	مُرة، حارقة، لاذعة
حمض α-لينولينيك	1.2 – 0.6	مُرة، حارقة، لاذعة، تشبه الجوز الطازج
حمض أراشيدونيك	8 - 6	مُرة، رائحة كريهة لاذعة

3.1.2.3 الحموض الدهنية البديلة Substituted Fatty Acids

هيدروكسي الحموض الدهنية. يعد حمض ريسينولييك أفضل مثال معروف عن هيدروكسي الحموض الدهنية مستقيمة السلسلة. وصيغته هي (9) 12-OH, 18:1. ويغدو فعّالاً ضوئياً إذا أخذ التصاوغ الفراغي -(+)D.



(1.3)

وحمض ريسينولييك هو الحمض الرئيسي في زيت بذور الخروع، حيث تصل نسبته حتـــى 90% من مجموع الحموض الدهنية. وبذلك يعطي بديلاً على وجود هذا الزيت في مزائج زيوت الطعام.

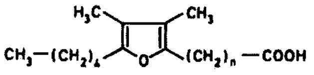
هناك حموض دهنية مشبعة من نوع D-2-هيدروكسي 16 إلى 25 ذات عدد ذرات فحم فردي أو زوجي في سلسلتها في شحوم الأوراق الخضراء لعدد كبير من الخضار. يحصل على γ- أو ∂-لاكتونات من حموض 4- و5-هيدروكسي كربوكسيليك (C_8 إلى C_{16}) بإزالة الماء. وقد وجدت ∂-لاكتونات في دهن الحليب والفاكهة، وهي مكونات رائحة شديدة الفعالية (قارن 3.2.3.5).

أوكسو الحموض الدهنية. حموض أوكسو (أوكيتو) أقل انتشاراً من حموض الهيدروكسي السابقة. فيحوي دهن الحليب نحواً من 1% من حموض أوكسو المشبعة (C_{10}-C_{24})، ذات عدد زوجي من ذرات الكربون، حيث تتوضع مجموعة الكربونيل على الكربون C-5 إلى C-13، وتمثل المعادلة الآتية أحد المركبات الـــ 47 التـــي ميزت في هذه الفئة من الحموض:

$$CH_3-(CH_2)_4-CH=CH-CH_2-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-(CH_2)_7-COOH \quad (2.3)$$

الحموض الدهنية الفورانية: توجد هذه الحموض في زيت كبد السمك ضمن مجال 1-6% ويمكن أن تصل إلى 25% في بعض أسماك الماء الحلو. وتوجد الحموض الدهنية الفورانية كجزء من المكونات الصغرى لبعض الزيوت النباتية والزبدة (الجدول 10.3). كما توجد في الفاكهة (الليمون، الفريز) الخضار (الملفوف، البطاطا) والفطر الزراعي.

تمثل المعادلة الآتية حمضين منها



I: n = 8; II: n = 10

(3.3)

تؤدي الأكسدة الضوئية (قارن 4.1.2.7.3) لهذه الحموض إلى تدهور في الجودة وبخاصة زيت فول الصويا. توجد حموض دهنية بديلة تشتق بالأكسدة الذاتية أو بفوق الأكسدة الانزيمية للحموض الدهنية غير المشبعة، يتم التعامل معها في التفصيل في الفقرتين 3.2.7.3 و1.4.2.7.3.

الجدول 10.3: أمثلة على وجود الحموض الدهنية الفورانية من النمط I وII.

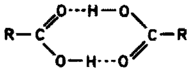
الزيت	التركيز (ملغ/كغ)	
	I[a]	II[a]
زيت الصويا	170-120	930-130
زيت جنين القمح	130-100	150-105
زيت بذور اللفت	16-6	20-7
زيت الذرة	11-8	13-9
الزبدة	139-13	208-24
أوراق شجيرات الشاي[b]	50	713
الشاي الأخضر[b]	4	100-80
الشاي الأسود[b]	10	159
السبانخ[b]	86	733

[a] I: حمض 13,10-ايبوكسي-12,11-داي ميتيل أوكتا ديكا -12,
-10داي اينويك
II: حمض 15,12-ايبوكسي-14,13-داي ميتيل ايكوسا-14,12-داي
اينويك (المعادلة 3.3)
[b] القيم محسوبة على أساس الوزن الجاف

2.2.3 الخواص الفيزيائية Physical Properties

1.2.2.3 مجموعة الكربوكسيل Carboxyl Group

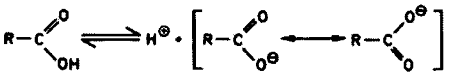
للحموض الكربوكسيلية نزعة شديدة لتشكيل مثنويات (Dimers)، تثبتها الروابط الهيدروجينية



(4.3)

وتقدر طاقة الربط لثنائي المثنوي لحمض مذاب في الهكسان بـــ 38 كيلوجول/مول وإن جزيئات الحموض الدهنية ترتب نفسها على هيئة مثنويات في الشبكة البلورية (قارن الشكل 2.3).

تعتمد الخاصة الحمضية لمجموعة الكربوكسيل على تشرد البروتون وعلى تشكيل أنيون كربوكسيلات يتثبت بالطنين.



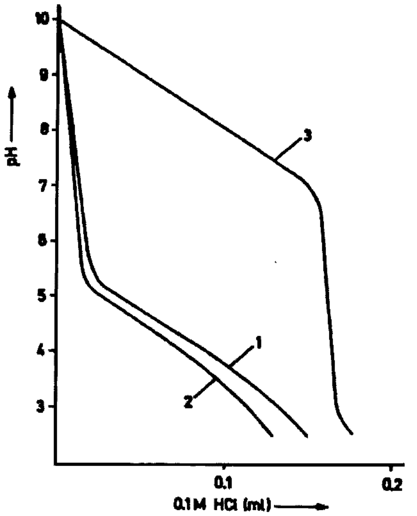
(5.3)

تبلغ قيمة pKs للحموض قصيرة السلسلة C_2-C_9 من 4.75-4.95. ويشذ عن ذلك قيمة pKs لحمض لينولييك التـــي تبلغ 7.9. وهذا السلوك غير المتوقع والشاذ لم يوضح بعد، وهو مسجل في الشكل 1.3، الذي يبين منحنيات المعايرة لحموض بربيونيك، كابريليك ولينولييك، الجارية في شروط مماثلة.

2.2.2.3 البنية البلورية، ونقط الانصهار Crystalline Structure, Melting Points

تعتمد خواص الانصهار للدهون على طريقة تركيب أجزاء الأسيل في الشبكة البلورية بالإضافة إلى عوامل أخرى تعود حصرياً إلى بنية ثلاثيات الغليسيريد.

بينت حسابات محتوى الطاقة لهيئة سلسلة الكربون في درجة حرارة الغرفة أن 75% من روابط C–C للحموض الدهنية المشبعة توجد بشكل متعرج متمايل (*zigzag*) أو بشكل هيئة مفروق، وإن 25% فقط في وضع الهيئة الطاقي المائل الأقل تفضيلاً.



الشكل 1.3: منحنيات المعايرة للحموض الدهنية (بحسب *Bild* وآخرون 1977). حضرت محاليل مائية للأملاح الصودية لحموض بربيونيك (1)، كابريليك (2) ولينولييك (3)، بتركيز 0.1 مول/ل، وعُويرت بحمض HCl تركيزه 0.1 مول/ل.

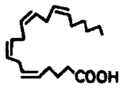
أما الحموض الدهنية غير المشبعة فهي غير حرة الدوران، لاحتوائها على روابط مزدوجة، وتبقى ملتوية وصلبة على طول هيكل سلسلتها الكربونية إلا إن جزيئها اقل التواءً بوجود رابطة مفروقة منه بوجود رابطة مقرونة وهذا ما نجده في التصاوغ المقرون لحمض أولييك الذي يسبب انحناءً بنحو 40°.

(6.3)

في حين نجد في حمض إلياديك، وهو الحمض المفروق المقابل لحمض أولييك، أن سلسلته الكربونية أقصر، ولكنه لا يزال مشابهاً للشكل المستقيم لحمض ستياريك.

(7.3)

وهكذا نجد أن مدى انكماش الجزيء يزداد مع زيادة عدد الروابط المضاعفة المقرونة، ففي حمض أرشيدونيك تؤدي أربعة روابط مضاعفة مقرونة إلى زيادة الانحراف عن الخط المستقيم ليصل إلى زاوية 165°.



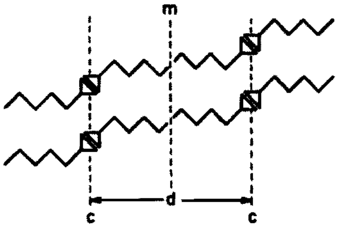
(8.3)

وعندما تتبلور الحموض الدهنية، توجه الحموض المشبعة نفسها وفق طراز بسيط موجود في الشكل 2.3، وفيه تحتفظ الجزيئات بتجمعها على هيئة مثنوي. إن الانعكاس الرئيسي لشعاع أشعة X يأتـــي من المستويات (c) ذات الكثافة الالكترونية العالية، لتوضع مجموعات الكربوكسيل في تلك المستويات. ويُعيَّن طولُ جزيء الحمض الدهنـــي من مسافات موقع الانعكاس الرئيسي (وهي المسافة d في الشكل 2.3). وتبلغ هذه المسافة لحمض ستياريك 2.45nm.

تثبت الشبكة البلورية بالتداخلات الكارهة للماء على طول ثمالة الأسيل. وهذا ينعكس على الطاقة اللازمة للانصهار وبالتالي على درجة الحرارة لصهر البلورة التـــي ترتفع مع زيادة عدد ذرات الكربون في السلسلة.

لا يمكن للحموض الدهنية فردية ذرات الكربون وكذلك الحموض اللامشبعة أن ترزم (أو توضب) نفسها بصورة موحدة في الشبكة البلورية وتقوم الحموض زوجية ذرات الكربون والمشبعة. وهذا ما تقوم به الحموض فردية الكربون بتدخلها

البسيط عبر مجاميعها الميتيلية النهائية.



الشكل 2.3 توضع جزيئات حمض كابرويك في البلورة (بحسب *Mead* وآخرون 1965). تبين نتائج تحليل الحيود بالأشعة X وجود انحراف قوي في مستوى مجموعات الكربوكسيل (C) مع انحراف ضعيف في مستوى الميتيل الطرفي (m)، d: مرحلة تمييز.

وإن نتيجة قلة التناظر داخل البلورة ينعكس في درجات الانصهار حيث نجد أن الحموض زوجية الكربون (C_n) ترتفع فيها درجات الانصهار على الحموض فردية الكربون التالية (C_{n+1}) (قارن الجدول 6.3).

لا تتأثر الترتيبات الجزيئية في الشبكة البلورية للحموض الدهنية غير المشبعة بقوة بوجود الروابط المزدوجة المفروقة، ولكنها تتأثر بشده بالروابط المزدوجة المقرونة. ويعود هذا الفرق إلى تداخل تجسيمي ينعكس بانخفاض في درجات الانصهار لسلسلة من الحموض الدهنية وفق الترتيب: (9) 18:1 ,(tr9) 18:1 ,18:0. لا يمكن اعتبار هذا الترتيب السابق معولاً عليه إلا عندما يمكن مقارنة مواقع الروابط المزدوجة ضمن الجزيئات. فعندما تكون الرابطة المضاعفة المقرونة في نهاية سلسلة الكربون فإن الانحراف عن الحمض ذي الشكل المستقيم ليس كبيراً كما هي الحال مع حمض أولييك. وعليه تكون درجة الانصهار لهذا الحمض أعلى، وإن نقطة الانصهار لحمض مقرون 2-ديكانويك هي موافقة لهذه القاعدة حتى أنها تتجاوز نقطة انصهار المصاوغ 9-مفروق للحمض نفسه (الجدول 11.3).

تتناقص درجات الانصهار مع زيادة عدد الروابط المزدوجة المقرونة والمعزولة (الجدول 11.3). وهذا السلوك يمكن شرحه اعتماداً على التغيرات الهندسية في الجزيئات، كما هي الحال عند مقارنة البناء الهندسي لحمض أولييك مع حمض أراشيدونيك.

الجدول 11.3: تأثير عدد الرابطة المزدوجة والتصاوغ الفراغي وموضع الرابطة المزدوجة على نقاط الانصهار للحموض الدهنية

الحمض الدهنـــي		نقطة الانصهار (°C)
18:0	حمض ستياريك	69
18:1 (tr9)	حمض إلياديك	46
18:1 (2)	حمض مقرون-2-أوكتا ديكانويك	51
18:1 (9)	حمض أولييك	13.4
18:2 (9,12)	حمض لينولييك	–5
18:2 (tr9,tr12)	حمض لينوليلياديك	28
18:3 (9,12,15)	حمض α-لينولينيك	–11
20:0	حمض أراشيديك	75.4
20:4 (5,8,11,14)	حمض اراشيدونيك	–49.5

3.2.2.3 معقدات اليوريا Urea Adducts

عند تبلور اليوريا (البولة) يتشكل ضمن بلوراتها قنوات أبعادها 0.8-1.2nm. ويمكن لهذه القنوات أن تستوعب سلاسل طويلة من الفحوم الهيدروجينية. ويعتمد ثبات معقدات اليوريا للحموض الدهنية على الشكل الهندسي لجزيء الحمض، حيث

يؤدي أي انحراف عن وضعية الخط المستقيم إلى إحداث ضعف في المعقد. وهذا ينعكس بميل إلى تناقص إمكانية حدوث مركبات معقدة عبر سلاسل الحموض الآتية (9,12) 18:2 < (9) 18:1 < 18:0.

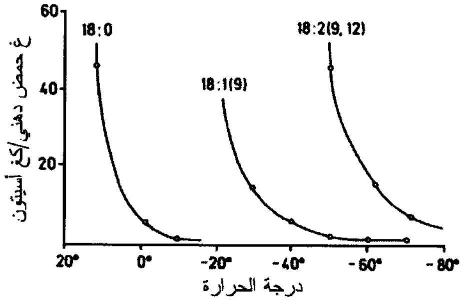
يُمنع تشكيل المعقدات مع اليوريا عند إجراء أي استبدال على سلسلة الأسيل. ولذلك فمن الممكن فصل الحموض الدهنية المؤكسدة أو المتشعبة أو استراتها الميتيلية عن ما يقابلها من المركبات ذات السلسلة المستقيمة على أساس قدرتها على تشكيل معقدات مع اليوريا. ويستخدم هذا المبدأ كطريقة على مقياس تحضيري لفصل الحموض المؤكسدة والمتشعبة من مزيج من الحموض الدهنية.

4.2.2.3 الذوبانية Solubility

لا تذوب عملياً الحموض الدهنية طويلة السلسلة في الماء، وتشكل طبقة رقيقة تطفو فوق سطح الماء، حيث تتجه مجموعات الكربوكسيل في هذه الطبقة نحو الماء، ويبتعد الذيل الكاره للماء عن الطور المائي. تزداد ذوبانية الحموض في الماء مع تناقص عدد ذرات الكربون، فحمض بيوتريك ذواب تماماً في الماء.

أفضل مذيب لحمض ستياريك والحموض الأخرى المشبعة طويلة السلسلة هو اثيل اثير، لأنه فيه من القطبية ما يكفي لجذب مجموعات الكربوكسيل. ولذلك فإن مذيب غير قطبـــي تماماً، مثل بنـــزين البترول، غير مناسب لإذابة الحموض الدهنية الحرة.

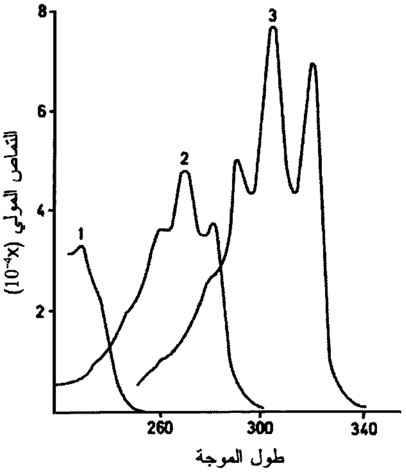
تزداد ذوبانية الحموض الدهنية مع زيادة عدد الروابط المضاعفة المقرونة. وهذا ما يوضحه الشكل 3.3 الذي استخدم الأسيتون كمذيب. تستخدم الاختلافات في الذوبانية لفصل الحموض الدهنية المشبعة عن تلك غير المشبعة، حيث يذاب مزيج الحموض في درجة حرارة الغرفة ويبرد على مراحل حتـــى -80°م. إلا أن كفاءة الفصل في هذه الطريقة من البلورة التجزيئية محدودة، لأن حمض ستياريك كمثال أكثر ذوباناً في أسيتون يحتوي حمض الزيت من الأسيتون الصافي. هذا و لم يعتبر هذا التأثير المتبادل على الذوبانية في الشكل 3.3.



الشكل 3.3: ذوبانية الحموض الدهنية في الأسيتون (بحسب *Mead* وآخرون 1965).

5.2.2.3 امتصاص الأشعة فوق البنفسجية UV-Absorption

تمتص جميع الحموض الدهنية غير المشبعة التـــي تحوي رابطة مضاعفة مقرونة معزولة الضوء فوق البنفسجي في طول موجة قريب من 190nm. ولذلك، لا يمكن تمييز هذه الحموض طيفياً. ولكن نجد أن الحموض الدهنية المقرونة تمتص الضوء على أطوال أمواج مختلفة اعتماداً على طول الاقتران والتهايؤ الفراغي لنظام الروابط المزدوجة. ويوضح الشكل 4.3 هذا الامتصاص لعدد من الحموض الدهنية. انظر الفقرة 2.2.3.2.3. لتحويل حمض دهنـــي من طراز أيزولين إلى حمض دهنـــي مقرون.



الشكل 4.3 طيوف الاثارة الالكترونية لحموض دهنية مقرونة (بحسب *Pardun*، 1976). 1 حمض 11,9-ايزولينولييك، 2 حمض α-اليوستياريك، 3. حمض باريناريك.

3.2.3 الخواص الكيميائية Chemical Properties

1.3.2.3 مَتْيَلة مجموعات الكربوكسيل Methylation of Carboxyl Groups

لتسهيل فصل الحموض الدهنية بالكروماتوغرافيا الغازية أو بالتقطير التجزيئي يجب نزع قطبية مجموعة الكربوكسيل بإدخال الميتيل إليها. ويفضل استعمال ثنائي أيزوميتان عندما يكون الهدف تحليلياً. يتشكل ثنائي أيزوميتان بالحلمهة القلوية لمركب – Nنتروزو-N-ميتيل-p-تولوين سلفون اميد.

يقاد الغاز المتشكل بالحلمهة CH_2N_2 بتيار من النتروجين إلى وعاء مستقبل يحوي محلول الحموض الدهنية في أثير – ميتانول (1:9). ويحدث التفاعل:

$$R-COOH+CH_2N_2 \rightarrow R-COOCH_3+N_2 \qquad (9.3)$$

الذي يستمر في ظروف معتدلة بدون تشكيل أي نواتج ثانوية. يمكن إجراء الميتيلة بالاسترة في وجود فائض ميتانول وحمض *Lewis* (BF_3) كوسيط، أو بتفاعل ملح الفضة للحمض الدهنـــي مع يوديد الميتيل.

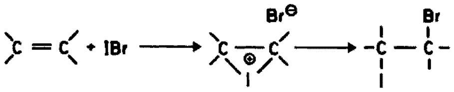
$$R-COOAg+CH_3I \rightarrow R-COOCH_3+AgI \qquad (10.3)$$

2.3.2.3 تفاعلات الحموض الدهنية غير المشبعة Reactions of Unsaturated Fatty Acids

هناك عدد من التفاعلات المعروفة في الفحوم الهيدروجينية الأوليفينية تلعب دوراً هاماً في تحليل وتصنيع الشحوم التـــي تحوي حموضاً دهنية غير مشبعة.

1.2.3.2.3 تفاعلات إضافة الهالوجينات Halogen Addition Reactions

يمكن تعيين عدد الروابط المضاعفة الموجودة في زيت أو دهن بالرقم اليودي (قارن 1.2.5.14)، وفيه يعامل الدهن أو الزيت بكاشف هالوجينـــي يتفاعل فقط مع الروابط المزدوجة. على أن يتم تجنب توليد تفاعلات الاستبدال التـــي تولد هاليدات الهيدروجين. ويعد IBr في مذيب خامل مثل حمض الخل الثلجي كاشفاً مناسباً.

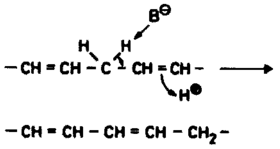


(11.3)

ويُحسب عدد الروابط المضاعفة بمعايرة الكاشف المتبقى (IBr) من التفاعل بالثيوسلفات.

2.2.3.2.3 تحويل حمض دهنـــي طراز ايزولين إلى حمض دهنـــي مقرون
Transformation of Isolene-Type Fatty Acids to Conjugated Fatty Acids

تعد نظم الأليل نظماً مقلقلة وجاهزة للتحويل إلى نظم من الروابط المضاعفة المقرونة بوجود القلوي (KOH أو K-رباعي بيوتيلات).

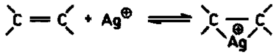


(12.3)

وخلال هذا التفاعل يتكون توازن بين الايزولين والشكل المقرون للحمض الدهنـــي، ويعتمد هذا التوازن على شروط التفاعل. ويستعمل هذا التصاوغ في التحليل لأنه يهيئ الطريقة لتعيين متواقت لحموض لينولييك، لينولينيك وأراشيدونيك في مزيج منها. وتملك النظم المقرونة من داي ين، ترين، وترايين لهذه الحموض امتصاصاً أعظمياً في أطوال موجية معينة (قارن الشكل 4.3). ويمكن شروط التحليل لكي يتم اختيار التصاوغ للروابط المزدوجة المقرونة الطبيعية فقط وإهمال الحموض الدهنية المفروقة المتشكلة خلال تقسية الزيت (قارن 2.4.14).

3.2.3.2.3 تشكيل معقدات-π مع أيونات Ag^+ Formation of a π-Complex with Ag+ Ions

يمكن فصل الحموض الدهنية غير المشبعة أو ثلاثي أسيل غليسيرول مع الالدهيدات غير المشبعة الناتجة من الأكسدة الذاتية للشحوم (قارن 5.1.2.7.3) "بكروماتوغرافيا الفضة". ويعتمد الفصل على عدد وموضع وتمايؤ الروابط المزدوجة الموجودة وتعتمد آلية الفصل على تفاعل الكترونات π في الرابطة المزدوجة مع أيونات الفضة Ag^+، التـــي تشكل معقد π عكوس يختلف ثباته.



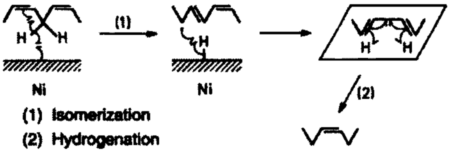
(13.3)

يزداد ثبات المعقد مع زيادة عدد الروابط المزدوجة. وهذا يعنـــي أن حمضاً دهنياً فيه رابطتان مزدوجتان مقرونتان يرتحل إلى مسافة أقل من حمض دهنـــي فيه رابطة مزدوجة واحدة، عندما يوضعان على لوح ورقة رقيقة مغموسة بأملاح الفضة. تزداد قيم R_f وفق سلاسل الحموض 18:0 < (9) 18:1 < (9, 12) 18:2. ويذكر هنا أن الحموض الدهنية ذات الروابط المزدوجة المعزولة تشكل معقدات مع الفضة أقوى من تلك التـــي تشكلها الروابط المقرونة. وإن المعقد أقوى مع التمايؤ المقرون منه مع التمايؤ المفروق وبخاصة إذا كانت الرابطة المضاعفة أقرب إلى نهاية سلسلة الحمض. ونضيف في النهاية أنه يمكن فصل الحموض الدهنية غير المقرونة عن المقرونة وعن المصاوغات الفراغية التـــي تختلف فقط بتمايؤها للرابطة المضاعفة بهذه التقنية من كروماتوغرافيا الفضة.

4.2.3.2.3 الهدرجة Hydrogenation

يمكن إضافة الهيدروجين إلى الرابطة المضاعفة في شحوم الأسيل في وجود محفز مناسب مثل Ni. تحدث هذه الهدرجة المحفزة

غير المتجانسة انتقاء على مجسّم فراغي كتفاعل إضافة إلى الرابطة المقرونة، إن التصاوغ الفراغي المحرض بالوسيط، من الحمض الدهنـــي من طراز الايزولين إلى حمض دهنـــي مقرون يـــحدث في الحموض الدهنية التـــي تحوي عدداً من الروابط المزدوجة.

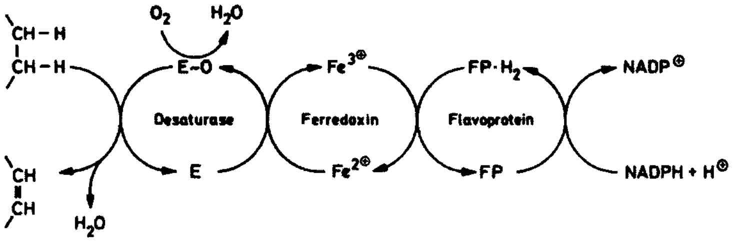


(14.3)

تشكل الحموض الدهنية التـــي فيها رابطتان مزدوجتان معقداً مع المُحفز أكثر ثباتاً من ذلك الذي تشكله الحموض الدهنية أحادية الرابطة المزدوجة، لذلك تفضل الحموض الأولى في الهدرجة. تحتاج الصناعة إلى دهون صلبة لا توفرها المصادر - الطبيعية، لذا تلعب الهدرجة الجزئية والانتقائية دوراً هاماً في عمليات تصنيع الزيوت والدهون (قارن 2.4.14).

4.2.3 الاصطناع الحَيوي للحموض الدهنية غير المشبعة Biosynthesis of Unsaturated Fatty Acids

إن طلائع الاصطناع الحيوي للحموض الدهنية غير المشبعة هي الحموض الدهنية المشبعة بشكلها الفعّال (قارن مع كتاب كيمياء حيوية). ويتم في هذا الاصطناع الحيوي نزع الهيدروجين هوائياً من هذه الطلائع وفق تخصص مناوع فراغي تقوم به إنزيمات ديهايدروجيناز في النسج النباتية والحيوانية. وتدخل في ذلك مكونات من نظام نقل الإلكترون في النبات، هما فلافوبروتين وفيرودوكسين التـــي تستعمل الأكسجين كمستقبل الكترونـــي نهائي (قارن مع التفاعل 15.3).



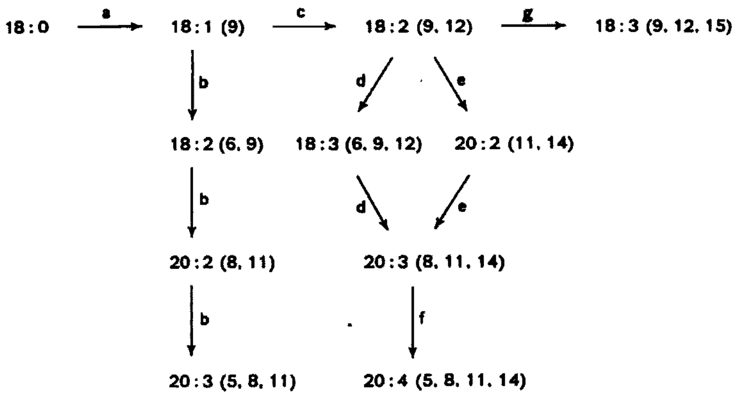
(15.3)

نحصل على الحموض الدهنية متعددة الإشباع عبر خطوات متتابعة يتم فيها إنشاء الروابط المضاعفة. وهناك فرق أساسي بين النباتات والثدييات. ففي النباتات، يمكن اصطناع حمض أولييك، ويمكن إدخال روابط مضاعفة أخرى في اتجاه النهاية الكربوكسيلية لجزيء الحمض. وكمثال يتشكل حمض γ-لينولينيك من حمض دهنـــي أساسي هو لينولييك، ويتشكل أيضاً حمض أراشيدونيك (الشكل 5.3) باستطالة سلسلة حمض γ-لينولينيك. ففي حمية غذائية يعوزها حمض لينولييك، ينـــزع الهيدروجين من حمض أولييك ويتحول إلى حمض ايزولينولييك ومشتقاته (الشكل 5.3)، وهي مشتقات لا تقوم بالوظيفة الفيزيولوجية التـــي يقوم بها الحمض الدهنـــي الأساسي حمض لينولييك.

تستطيع النباتات أن تقوم بإدخال الروابط المضاعفة في الحموض الدهنية في الاتجاهين، اتجاه نحو النهاية الميتيلية، وفي اتجاه النهاية الكربوكسيلية. ينـــزع الهيدروجين من حمض أولييك (استر أوليل-CoA، أو β-أوليل فوسفا تيديل كولين) ويتحول إلى حمض لينولييك ومن ثم إلى حمض لينولينيك. إضافة إلى أنه يمكن اصطناع حمض لينولينيك بمسار آخر يتضمن هدرجة مرحلية لحمض لوريك مع استطالة السلسلة بتفاعلات تدخل فيها وحدات من C_2 (الشكل 5.3).

3.3 أسيل غليسيرول Acylglycerols

يَتكوّن أسيل غليسيرول (أو أسيل غليسيريد) من استرات أحادية، ثنائية أو ثلاثية للغليسيرول مع الحموض الدهنية (الجدول 1.3). ويشار إليها بالشحوم المتعادلة، ودهون وزيوت الطعام مكونه بالكامل تقريباً من ثلاثي أسيل غليسيرول.



الشكل 5.3: الاصطناع الحيوي للحموض الدهنية اللاشبعة. يجري مسار الاصطناع a، c، g في النباتات العليا. كما تجري المسارات a، c، g وa، c، d، f في الاشنيات. في حين تجري المسارات a، b وd، f (المسار الرئيسي لحمض أراشيدونيك) في الثدييات.

1.3.3 ثلاثي أسيل غليسيرول Triacylglycerols (TG) (TG)

1.1.3.3 التسمية والتصنيف، والقيمة الحرارية Nomenclature, Classification, Calorific Value

يكون الغليسيرول، على اعتباره كحولاً ثلاثي الهيدروكسيل، استرات ثلاثية، من نوع واحد من الحموض الدهنية أو مع نوعين أو مع ثلاثة أنواع. ففي الحالة الأولى يتكون ثلاثي غليسيريد مع ثلاثة أجزاء من نفس نوع الأسيل. (مثال ثلاثي بالميتين، P_3). ويدخل في الاسترات الخليطة نوعان أو ثلاثة أنواع من أجزاء الأسيل، مثال، ثنائي بالميتو أولين (P_2O)، بالميتو - أوليو - لينولين (POL). والقاعدة التي تنظم هذه الاختصارات هي وضع رمز الحمض الدهني الأقصر سلسلة أولاً، أو في حالة تساوي ذرات الكربون في السلسلة يوضع أولاً الحمض الأقل بالروابط المضاعفة. يعطى الرقم Z العدد المحتمل لثلاثي أسيل غليسيرول الذي يمكن أن يوجد في الزيت أو الدهن، حيث تشير n إلى عدد الحموض الدهنية التي ميزت في ذلك الدهن:

$$Z = \frac{n^3 + n^2}{2} \qquad (16.3)$$

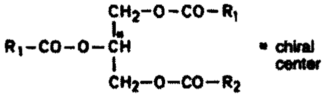
فإذا كانت n = 3، فإن العدد المحتمل (Z) من ثلاثي أسيل غليسيرول هو 18. ولكن هذه الحالة التي يحتوي الزيت أو الدهن ثلاثة حموض دهنية فقط، نادراً ما تصادف في الطبيعة، ما عدا استثناء واحد هو شحم بقري يسمى (Borneo) (قارن 3.2.2.3.14) يحوي فقط 16:0، 18:0 و(9) 18:1 من الحموض الدهنية.

ومن الطبيعي أن يدخل ضمن حسابات قيمة Z العدد المحتمل من المتصاوغات الموضعية في الجزيء، كمثال، خذ المركبات POS، PSO، SOP. ويتحول رمز Z إلى رمز 'Z إذا اعتبرت فقط المصاوغات الموضعية وأهملت الأخرى.

$$z' = \frac{n^3 + 3n^2 + 2n}{6} \qquad (17.3)$$

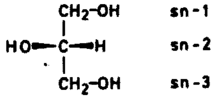
وعندما تأخذ n = 3 تغدو Z' = 10.

يتشكل في ثلاثي أسيل غليسيرول مركز غير متناظر ضوئياً عندما تكون ثمالة الأسيل في الموقع 1 والموقع 3 مختلفين.



(18.3)

ويتشكل متصاوغات ضوئية في 1-أحادي غليسيريد، وفي جميع مركبات 2,1-ثنائي غليسيريد، 3,1-ثنائي غليسيريد التي تحوي بدائل غير متشابهة. في ترقيم المناوع الفراغي لثمالات الأسيل (سابقة sn)، فإن جزيء L-غليسيرول المبين في إسقاط فيشر وفيه مجموعة HO الثانوية تتجه إلى اليسار. أما الكربون في الموضع الأعلى فيشار إليه عندئذ بـ C-1. وفي الحقيقة، في إسقاط فيشر فإن الروابط الأفقية تشير إلى روابط نحو الأمام، وتشير الروابط العمودية إلى الروابط خلف مستوى الصفحة.



(19.3)

ونأخذ مثالاً تسمية ثلاثي أسيل غليسيرول يحتوي O, S, P.

sn-POS = sn-1-بالميتو-2-أوليو-3-ستيارين.

هذا الترتيب من التسمية يمكن تطبيقه فقط عندما يعطى التحليل النوعي الفراغي (قارن 4.1.3.3) معلومات عن الحموض الدهنية الموجودة في المواقع 1، 2 و3. POS-rac = POS-sn وsn-SOP بالنسبة المولية 1:1 مثال الحمض الدهني في الموضع 2 مثبت بينما الحمضان الأخريان متوزعان بالتساوي عند الموضع 1، 3.

POS = mixture of sn-POS, sn-OPS, sn-SOP, Sn-PSO, sn-OSP and sn-SPO

تعتمد القيمة الحرارية الفيزيولوجية لثلاثي أسيل غليسيرول (TG) على تركيبها من الحموض الدهنية. ففي حالة التي يتكون فيها TG من ثلاثة حموض دهنية سلسلتها متوسطة الطول (C 6-10) تتناقص القيمة الحرارية من 9 إلى 7 كيلوحريرة في الغرام، وتتناقص إلى 5 كيلوحريرة/غ في حالة عدم تناظر ثلاثي أسيل غليسيرول. أي عند وجود حموض 2:0، 3:0 أو 4:0 مع 18:0. في الواقع لا توجد هذه TGs إلا في حالة الاصطناع، وتصنف كبدائل للدهون (قارن 16.8).

2.1.3.3 خواص الانصهار Melting Properties

تتأثر خواص الانصهار لـ TG بتركيبها من الحموض الدهنية وتوزيعها ضمن جزيء الغليسيريد (الجدول 12.3).

الجدول 12.3: ثلاثيات أسيل غليسيرول وأشكالها البلورية المتعددة

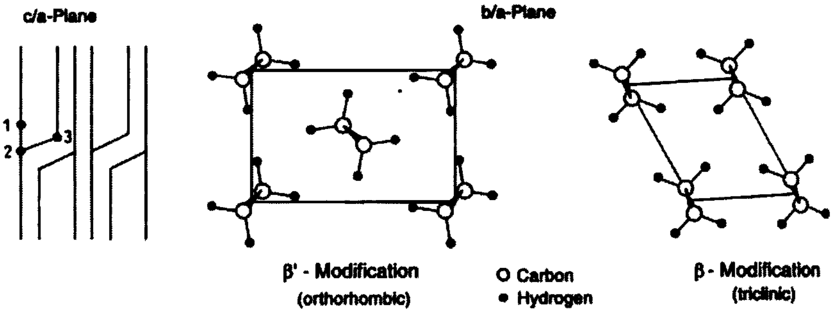
المركب	درجة الانصهار (°م) للشكل البلوري α	β′	β
Tristearin	55	63.2	73.5
Tripalmitin	44.7	56.6	66.4
Trimyristin	32.8	45.0	58.5
Trilaurin	15.2	34	46.5
Triolein	−32	−12	4.5–5.7
1,2-Dipalmitoolein	18.5	29.8	34.8
1,3-Dipalmitoolein	20.8	33	37.3
1-Palmito-3-stearo-2-olein	18.2	33	39
1-Palmito-2-stearo-3-olein	26.3	40.2	
2-Palmito-1-stearo-3-olein	25.3	40.2	
1,2-Diacetopalmitin	20.5	21.6	42.3

تتصف أحاديات وثنائيات وثلاثيات الغليسيريد بأنها متعددة الأشكال، أي أنها تتبلور بأشكال مختلفة، يشار إليها بـ α،

β′، β، التـــي تختلف بنقاط انصهارها (الجدول 12.3) وخواص بلوراتها.

خلال تبريد أسيل غليسيرول المصهور ينتج أحد الأشكال البلورية الثلاثة. ويعتمد هذا على التدرج المستخدم في درجات الحرارة. أخفضها في درجة الانصهار هو الشكل α، الذي يتحول إلى الشكل β′ عند التسخين وبعدها إلى الشكل β، الذي يعد أكثر الأشكال ثباتاً، وله أعلى درجة انصهار (الجدول 12.3). وهذه التغيرات في الأشكال البلورية في الحالة المثالية أحادية التوجه، أي تستمر في اتجاه الذي يرفع الثباتية.

تُعطى بَلورَة ثلاثي أسيل غليسيرول من مذيب ما بلورات الشكل β. بينت قياسات أشعة X وقياسات مطيافية رامان أن ثلاثي الغليسيريد المشبع المبلور يوجد بشكل كرسي (الشكل a6.3). ولم يتحقق تمايز الشوكة الرنانة لشكل β′ المحورّ. وتعتمد الاختلافات في الخواص للأشكال الثلاثة على تبلورها في نظم مختلفة.



الشكل 6.3: ترتيب الشكلين β, β′ لثلاثيات أسيل غليسيرول المشبعة في الشبكة البلّورية (إحداثيات كارتزان a، b، c).

الشكل α: نظام له شكل سداسي الوجوه، ودرجة انصهاره منخفضة نسبياً، لإن مناطق نهايات الميتيل حرة في تركيبها كما في البلورات السائلة.

الشكل β′ (الشكل b6.3). نظام له شكل معينـــي متعامد المحاور، فيه محاور سلاسل الكربون متعامدة على بعضها.

الشكل β (الشكل c6.3). نظام له شكل ثلاثي الميتيل (triclinic)، وفيه سلاسل الكربون متوازية لبعضها.

تتدخل الحموض الدهنية غير المشبعة في ترتيب توضع الجزيئات في الشبكة البلورية مما يؤدي إلى تناقص في نقطة انصهار البلورات.

إن مركب غليسيريد ثلاثي بمثل 3,1-ثنائي اسيتو-بالميتين له حمض دهنـــي طويل وحمضان قصيرا السلسلة يوجد ثابتاً بشكل α بصورة استثنائية، وبما أن أغشية مثل هذا الـــ TG تقدر على التمدد من 200 إلى 300 مرة من طولها الطبيعي فهي ذات أهمية تطبيقية في التغليف الواقي للأغذية المحتوية دهوناً. في زيوت ودهون الطعام أكثر من ثلاثة من الأشكال المتعددة التـــي ذكرت، فمثلاً يوجد 4-6 أشكال في زبده الكاكاو. من أجل تصنيف الدهن والزيت يُستعمل الشكل السائد بعد عملية التجميد لهذه الغاية (الجدول 13.3).

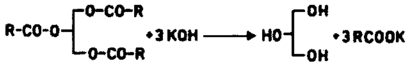
الجدول 13.3: طرز التبلور في زيوت ودهون الطعام

طراز β	طراز β′	طراز β	طراز β′
زيت جوز الهند	زيت بذرة القطن	زيت الفول السوداني	زيت الحوت
زيت جنين القمح	الزبدة	زيت عباد الشمس	
زيت الزيتون	زيت النخيل	دهن الخنـــزير	
زيت بذور النخيل	زيت اللفت		

3.1.3.3 الخواص الكيميائية Chemical Properties

إن أكثر التفاعلات الكيميائية أهمية لثلاثيات الغليسيريد هي الحلمهة والتحلل الميتيلي والاسترة الداخلية.

الحلمهة: ويتم فيها انقسام الزيت أو الدهن أو تصبنه نتيجة المعالجة بالقلوي (KOH الكحولي).



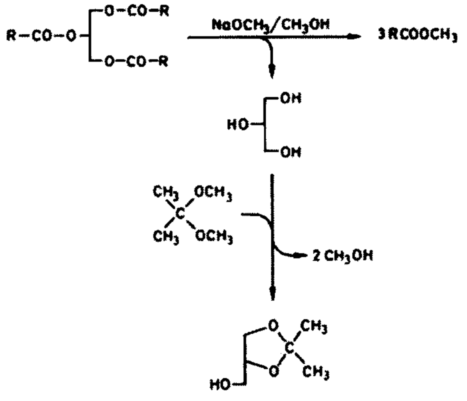
(20.3)

تستعاد الحموض الدهنية الحرة بعد تحميضها واستخلاصها على شكل الأملاح القلوية للحموض التي تُسمى الصابون. ويهتم بإجراء هذه الطريقة عند تحليل عينات الزيوت والدهون. ويتم الحصول على الحموض الدهنية الحرة تجارياً بشطر ثلاثيات الغليسيريد بالبخار المضغوط ودرجات حرارة عالية وبوجود محفزات تسرع التفاعل منها القلوية (MgO, ZnO, CaO) ومنها الحمضية (حمض سلفونيك عطري).

التحليل الميثانولي: يتم عادة تحليل الحموض الدهنية بالكروماتوغرافيا الغازية، وهي ليست بحالة حموض حرة وإنما كأسترات للميتل. وغالباً ما تجرى الأسترة باستخدام Na-ميتيلات (ميثوكسيد الصوديوم) في الميتانول وبوجود 2,2-ثنائي ميتوكسي بروبان لضم الغليسيرول المتحرر. ويتم هذا التفاعل بسرعة وبصورة كمية في درجة حرارة الغرفة.

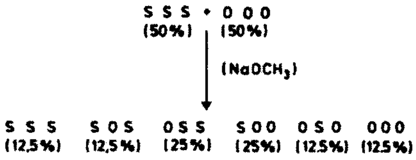
الأسترة الداخلية: هذا التفاعل ذو أهمية صناعية (قارن 3.4.14)، لأنه يغير الخواص الفيزيائية للدهون والزيوت أو مزيج منها بدون أن يغير التركيب الكيميائي للحموض الدهنية. وتحدث فيه تبادلات داخل الجزيء وما بين الجزيئات لأجزاء الأسيل حتـــى يصل المزيج إلى حالة توازن الذي يعتمد على بنية وتركيب جزيئات ثلاثيات الغليسيريد. يستخدم عادة كوسيط في الأسترة الداخلية Na-ميتيلات.

ويُوضّح مبدأ هذا التفاعل باستخدام مزيج من ثلاثي ستيارين (SSS) وثلاثي أولين (OOO) أو ستيارو ثنائي أولين (OSO)، حيث يميز نمطان من الأسترة الداخلية:



(21.3)

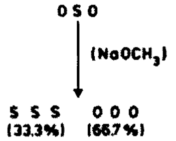
آ. الأسترة الداخلية أحادية الطور، وفيها تتوزع ثمالات الأسيل عشوائياً.



(22.3)

ب. الاسترة الداخلية المباشرة، وفيها تتم خفض درجة حرارة التفاعل حتـــى تتبلور جزيئات ثلاثة الغليسيريد ذات درجة الانصهار الأعلى والأقل ذوبانية. وتتوقف مشاركة هذه الجزيئات في التفاعلات اللاحقة، مما يؤدي إلى تغير مستمر في

التوازن، وبهذه الطريقة يمكن تجزئة الدهون (الزيوت) إلى جزء درجة انصهاره منخفضة وأخر مرتفعة.



(23.3)

4.1.3.3 تعيين البنية Structural Determination

إذا وضعنا جانباً تحليل الزيت أو الدهن لمعرفة هويته ومصدره (قارن 2.5.14)، فإن تحليل بنية ثلاثيات الغليسيريد هامة لتوضح العلاقة الموجودة بين البناء الكيميائي وخصائص التبلور والانصهار، أي اتساق القوام.

وكمثال بسيط على ذلك، زبدة الكاكاو وشحم البقر الذي استخدم خلال القرن الماضي لغش زبدة الكاكاو، ولأن له تركيباً من الحموض الدهنية قريباً جداً منها، وبخاصة الحمضان الدهنيان المشبعان 16:0 و18:0 (الجدول 14.3). رغم قرب تركيبهما يختلف الدهنان بوضوح في خصائص الانصهار فزبدة الكاكاو قاسية وقصيمة لأنها تنصهر في مجال قصير من درجات الحرارة (28-36°م) ، في حين أن شحم البقر المعد للطعام ينصهر بدرجة حرارة عالية (نحو 45°م)، وضمن مجال واسع، ويتصف بامتلاكه صفة بلاستيكية لدنه جيدة. يتم السيطرة على خصائص الانصهار لزبدة الكاكاو عبر وجود أنواع ثلاثيات الغليسيرول: SSS، SUS، SSU (قارن الجدول 14.3). يوضح الجدول 14.3 أن التركيب الكيميائي للشحم البقري بورنيو (دهن Tenkawang) قريب جداً من زبدة الكاكاو لدرجة أن أنواع ثلاثيات الغليسيريد فيهما لا يمكن عملياً التفريق بينهما. وهذا ما ينعكس على درجة الانصهار، حيث نجدها متشابهة في نوعي الدهن. ولذلك يستخدم الآن الشحم البقري بورينو كبديل هام لزبدة الكاكاو. قد يكون تحليل TG الموجودة في الدهن (الزيت) هدفاً مملاً وبخاصة عندما يتطلب التحليل فصل العديد من مركبات TGs، وتركيب دهن الحليب معقد خاصة لاحتوائه أكثر من 150 نوعاً من جزئيات TG.

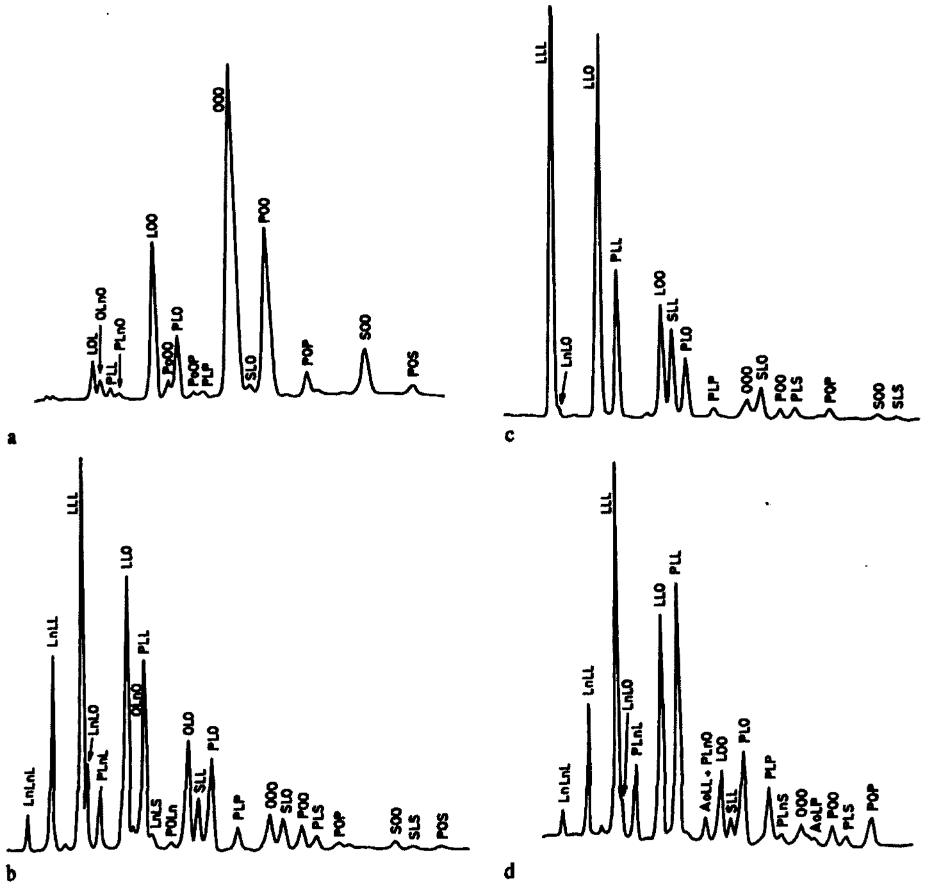
الجدول 14.3: متوسط تركيب (الوزن %) زبدة كاكاو والشحم البقري وشحم برونيو (بديل زبدة الكاكاو) من الحموض الدهنية وثلاثي أسيل غليسيرول

	زبدة الكاكاو	شحم البقر المأكول	شحم بقر بورنيو[a]
16:0	25	36	20
18:0	37	25	42
20:0	1		1
18:1 (9)	34	37	36
18:2 (9,12)	3	2	1
SSSb	2	29	4
SUS	81	33	80
SSU	1	16	1
SUU	15	18	14
USU		2	
UUU	1	2	1

[a] (قارن مع 3.2.2.3.14)

[b] S حمض دهنـــي مشبع، U: حمض دهنـــي غير مشبع

إن الخطوة الأولى في تحليل TG هي استخدام HPLC في طوره العكوس، ويعتمد على طول سلسلتها وعلى درجة عدم الإشباع فيها. ونرى في الشكل 7.3 أن الزيوت من مصادر نباتية مختلفة تعطي طرزاً مميزه يسود فيها TGs مميزة.



الشكل 7.3: تركيب زيوت الطعام والدهون من ثلاثي أسيل غليسيرول كما عينت بجهاز HPLC. **a** زيت الزيتون، **b** زيت فول الصويا، **c** زيت عباد الشمس، **d** زيت جنين القمح. الحموض الدهنية: P بالميتل، S ستياريك، O أولييك، L لينولييك، Ln لينولينيك، Ao ايكوسانويك.

لا تفصل TGs التـــي تختلف فقط بموضع ثمالة الأسيل، ولكن في بعض الحالات يمكن فصل المصاوغات الموضعية لثلاثيات أسيل غليسيرول بعد أجراء عملية بَرْوَمَة للروابط المضاعفة، اعتماداً على أن ثلاثيات الغليسيرول التـــي تبروم فيها مجموعة الاسيل في الموضع β أكثر قطبية من تلك الموجودة في الموقع α.

إن المقدرة على الفصل بتقانة HPLC ليست كافية لفصل مزائج من الزيوت النباتية ذات تركيب معقد من ثلاثيات الغليسيريد. وينصح في هذه الحالة إجراء فصل مسبق لثلاثيات الغليسيريد وفق محتواها من الروابط المضاعفة عبر تطبيق كروماتوغرافيا الفضة (قارن 3.2.3.2.3).

قُدِّم عدد من الفرضيات المختلفة، مدعومة بنتائج الاصطناع الحيوي لثلاثيات الغليسيريد، للتنبؤ بتركيب TG للدهن والزيت عندما تعرف جميع الحموض الدهنية الموجودة في العينة. وقد وجد أن القيم المحسوبة بالاستناد إلى فرضية *3,1-عشوائي 2-عشوائي* تتوافق جيداً مع القيم التـــي وجدت تجريبياً للزيوت النباتية أو الدهون. وتنص هذه الفرضية على البدء بحوضين منفصلين لحمضين دهنيين، حيث تقوم الحموض في الحوضين بالتوزع عشوائياً لتكوين TG بالاصطناع الحيوي، ويتم فيها استرة مجموعات OH الأولية (الموقع 1 و3 في الغليسيرول)، بالحموض من الحوض الأول في حين تؤستر مجموعة OH الثانوية من الحوض الثانـــي. على أن يتم بعدها تعيين كل TG كنسبة مولية (mole%).

$$\beta-XYZ(mol-\%) = 2 \cdot \begin{bmatrix} mol-\% \times in \\ 1,3-Position \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} mol-\%Y\ in \\ 2-Position \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} mol-\%Z\ in \\ 1,3-Position \end{bmatrix} \cdot 10^{-4} \quad (24.3)$$

نحصل على البيانات الرقمية لتطبيق المعادلة الخاصة بالحسابات وفق الآتـــي: تعين الحموض الدهنية في الموقع 1 و3، بعد إجراء حلهمة جزئية للدهن أو الزيت باستخدام إنزيم ليباز بنكرياسي (قارن 1.1.7.3). وتُحدد الحموض المرتبطة في الموقعين 1 و3 ثم يحسب الحمض الدهنـــي في الموقع 2 من الفرق بين مجموع الحموض والحمضين الموجودين في الموقعين 1 و3.

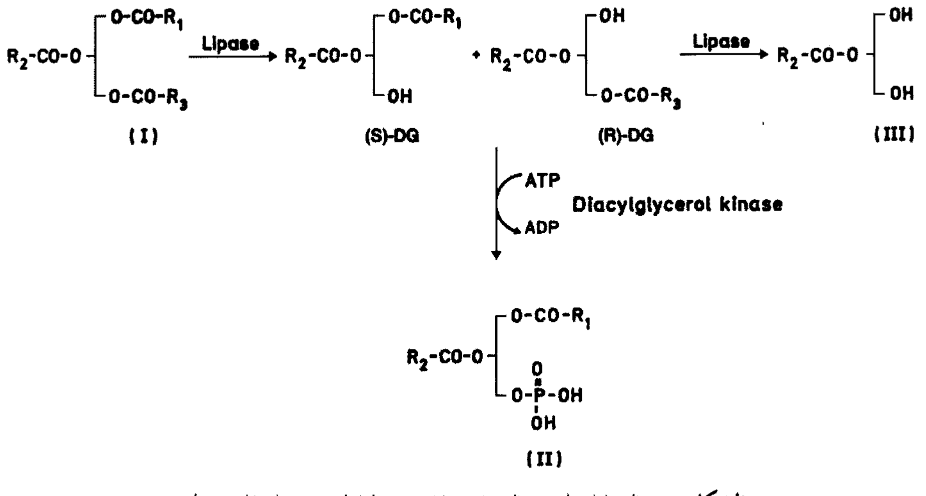
الجدول 15.3: تركيب زيت عباد الشمس من ثلاثي أسيل غليسيرول (مول %).
مقارنة بين القيم التجريبية مع القيم المحسوبة اعتماداً على فرضية 3,1-عشوائي-2-عشوائي

ثلاثي أسيل غليسيرول[a]	التجريبـــي	المحسوب	ثلاثي أسيل غليسيرول[a]	التجريبـــي	المحسوب
β-StOSt	0.3	0.5	β-OStL	0.5	0.2
β-StStO	0.2	Trace	β-OOL	8.1	6.5
β-StOO	2.3	1.6	β-OLO	3.1	4.2
β-OStO	0.1	Trace	β-StLL	13.2	14.0
β-StStL	0.3	0.2	β-LStL	1.3	0.3
β-StLSt	2.2	1.7	β-OLL	20.4	21.9
OOO	1.3	1.2	β-LOL	8.4	8.7
β-StOL	4.4	4.2	LLL	28.1	28.9
β-StLO	4.0	5.3	Others	0.9	0.9

St: ستياريك، O: أوليك، L: لينولييك

[a] تشير البادئة β إلى أن الحمض الدهنـــي الموجود في المنتصف مؤستر في الموقع β أو الموقع-sn-2، والحمضان الباقيان في الموقع-sn-1 أو sn-3.

يوضح الجدول 15.3 مدى الموافقة في تركيب TG لزيت عباد الشمس المستحصل عليه بالتجربة والمحسوب نظرياً وفق فرضية 1، 3 — عشوائي -2- عشوائي. هذا ولا يؤخذ في الطريقتين الفرق بين الموقع 1 والموقع 3، بالإضافة إلى أن الفرضية هذه موجهة نحو زيوت ودهون النبات ويؤخذ فيها الحموض الدهنية الرئيسية فقط.



الشكل 8.3: التحليل المتناوع الفراغي بالإنزيمات لثلاثيات اسيل غليسيرول.

تحليل المتناوع الفراغي: إذا استخدمنا الكيمياء الحيوية يمكننا التمييز بين مجموعات OH الأولية المؤسترة، للغليسيرول ولذلك

يمكن تعيين الحموض الدهنية في المواقع 1، 2، 3. وإن التفاعلات التـــي تجري لإنجاز ذلك موجودة في الشكل 8.3، وفيها يتم أولاً حلمهة TG (I) في شروط متحكم بها بوجود إنزيم ليباز بنكرياسي لإعطاء ثنائي أسيل غليسيرول (قارن 1.1.7.3)، ويتبع ذلك فسفرة بوجود إنزيم ثنائي أسيل غليسيرول كيناز. وتتم عملية الفسفرة بصورة المناوعة الفراغية، حيث تتم فسفرة 2,1- أو (S)- وليس 3,2-ثنائي غليسيرول. ونتيجة لذلك يتحلمهه المركب I إلى أحادي أسيل غليسيرول (III). وهكذا يتم حساب توزيع ثمالات الأسيل في المواقع 1، 2 و3 من نتائج تحليل الحموض الدهنية للمركبات I وII وIII. وكبديل عن الطريقة السابقة ينفذ تحليل المناوعة الفراغية كيميائياً، حيث يتم أولاً حلمهة TGs بوجود اثيل مغنيزيوم بروميد، ويعزل الناتج من ثنائيات أسيل غليسيرول وتحول مجموعاتها من OH إلى يوريثان بإضافة مركب (S)-1-(1-نافتيل) اثيل أيزوسيانات. بعدها تفصل الـــ sn- 1,3 والمصاوغ الفراقي sn 1,2- و2,3 ثنائي أسيل غليسيرول، وهي مشتقات اليورثان في خطوة لاحقة بجهاز HPLC. وهكذا يعطينا تحليل الحموض الدهنية لمركبات اليورثان توزيع ثمالات الأسيل في المواقع 1، 2، 3.

الجدول 16.3 نتائج التحليل المناوع الفراغي لبعض الدهون والزيوت[a]

الدهن/الزيت	الموقع	16:0	18:0	18:1 (9)	18:2 (9,12)	18:3 (9,12,15)
الفول السوداني	1	13.6	4.6	59.2	18.5	–
	2	1.6	0.3	58.5	38.6	–
	3	11.0	5.1	57.3	18.0	–
الصويا	1	13.8	5.9	22.9	48.4	9.1
	2	0.9	0.3	21.5	69.7	7.1
	3	13.1	5.6	28.0	45.2	8.4
عباد الشمس	1	10.6	3.3	16.6	69.5	–
	2	1.3	1.1	21.5	76.0	–
	3	9.7	9.2	27.6	53.5	–
الزيتون	1	15.2	2.9	68.6	11.0	–
	2	2.5	0.6	81.0	14.6	–
	3	19.6	5.2	62.6	9.4	–
النخيل	1	60.1	3.4	26.8	9.3	–
	2	13.3	0.2	67.9	17.5	–
	3	71.9	7.6	14.4	3.2	–
جوز الهند	1	34.0	50.4	12.3	1.3	–
	2	1.7	2.1	87.4	8.6	–
	3	36.5	52.8	8.6	0.4	–
بيض الدجاج	1	68.2	6.0	12.4	2.3	–
	2	4.8	0.3	60.8	31.3	–
	3	8.9	7.7	69.4	5.4	–

[a] القيم معبر عنها مول %. لم توضع بقية الحموض الدهنية في الزيوت/ والدهون لهدف التبسيط.

يمكن بالطرق السابقة تحليل ثلاثي غليسيريد لوحدة أو مزيج منه، ويعرض الجدول 16.3 بعضاً من هذه النتائج، حيث يمكن الخروج بقواعد عامة لتوزيع الحموض الدهنية في الزيوت النباتية أو الدهون:

- تؤستر مجموعتـــي OH الأوليتين في الموقعين 1 و3 في الغليسيرول أفضلياً بحمض مشبع.
- يتوزع بالتساوي حمضي أوليك ولينولييك في جميع المواقع مع وجود بعض الاستثناءات كما في زبدة الكاكاو (قارن الجدول 16.3).

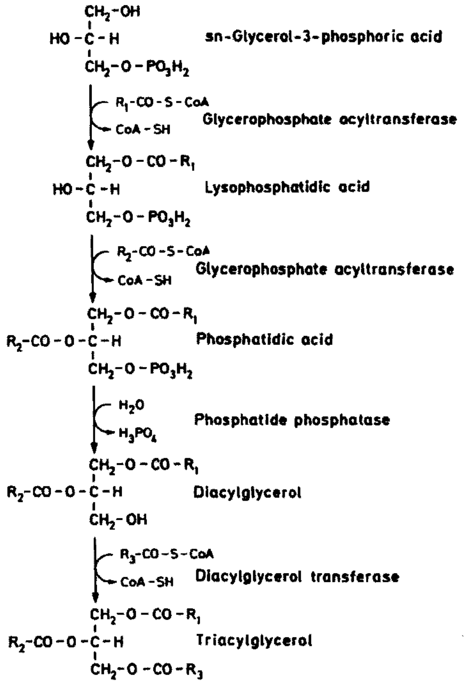
• يملأ الموقع الحر الباقي 2، بحمض لينولييك.

تدل النتائج المجمعة في الجدول 16.3 أنه لا توجد فروق كبيرة في ثمالات الأسيل في الموقعين 1 و3 في الزيوت والدهون النباتية المنشأ مقارنة مع TGs حيوانية المنشأ (مثل بيض الدجاج). ولذلك يمكن القول إن فرضية 3,1-عشوائي-2-عشوائي تزودنا بنتائج متوافقة مع الكشوفات التجريبية.

تتأثر بشدة طراز الحموض الدهنية في دهون الحيوان بتركيب الحموض الدهنية في علائق الحيوان، وتصل إلى حالة ثابتة بعد 6-4 أشهر من استمرار التغذية على العليقة نفسها. ويوضح المثال في الجدول 16.3 إن بيض الدجاج في الموقعين 1 و3 في ثلاثيات الغليسيريد ذات المنشأ الحيوانـــي يظهر فيهما اختلافات اكبر بين تلك الموجودة في الزيوت والدهون نباتية المنشأ. وهذا ما يدعو إلى القول إن أي تكهن لنمط TG في دهون الحيوان يجب أن يحسب على أساس ثلاث برك منفصلة من الحموض الدهنية أي على أساس فرضية (*1- عشوائي-2- عشوائي-3- عشوائي*).

يقدم التوزيع النوعي للحموض الدهنية المشبعة في ثلاثي غليسيريد للزيوت والدهون نباتية المنشأ الدليل على أنها *زيوت استرية*.

تنتج استرات الزيوت بأسترة الغليسيرول مع حموض دهنية نقية يستحصل عليها من ثمالات زيت الزيتون، وتتوزع في هذه الحالة مجموعات الأسيل المشبعة بالتساوي بين المواضع الثلاثة لجزيء الغليسيرول، بينما تتصل مجموعات الأسيل المشبعة في زيت الزيتون إلى الموقع 1 و3. وكبرهان على ذلك يعين مقدار 2-MG الذي يحوي حمض بالميتيك بعد حلمهة ثلاثيات الغليسيريد بإنزيم ليباز بنكرياسي، حيث تدل القيم فوق 2% على وجود غش زيت الزيتون بزيت استري.



الشكل 9.3: الاصطناع الحيوي لثلاثي أسيل غليسيرول.

لا يُعطى التوزيع الموضعي النوعي لحمض بالمتيك صفة التفضيل لاستعمال الزيوت والدهون نباتية المنشأ في أغذية الرضع، لأن هذا الحمض يتحرر بالحلمهة من الجهاز الهضمي. ومن المعروف أن حمض بالميتيك يشكل أملاحاً غير ذوابة مع أيونات

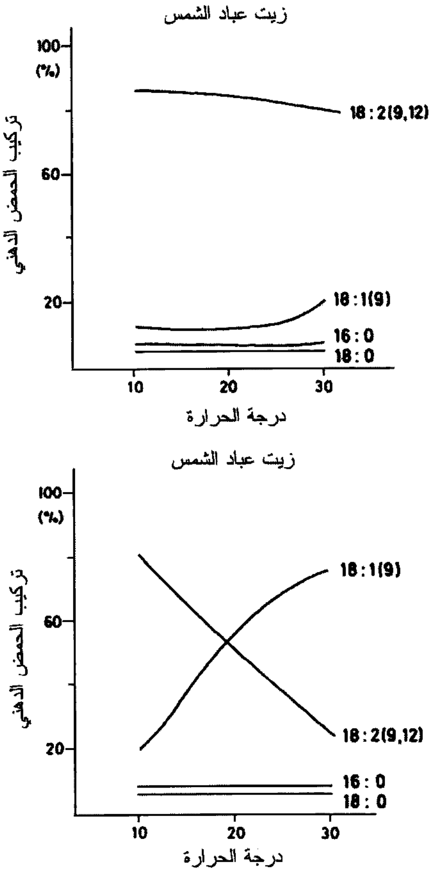
Ca2+ في الغذاء، مما قد يؤدي إلى نوبة صفراوية شديدة. يصل تركيز حمض بالميتيك في الحموض الدهنية لحليب الإنسان إلى 25%، ويوجد 70% منها مرتبطة بالموضع 2 من ثلاثيات الغليسيريد، وخلال التحلل الدهنـــي يتكون 2-أحادي بالميتين الذي يمتص بسهولة.

5.1.3.3 الاصطناع الحيوي Biosynthesis

يصنع جزيء TG في خلايا دهن الثدييات والنباتات بدءاً من L-غليسيرول-3-فوسفات واسترات الحموض الدهنية مع CoA (الشكل 9.3). ويتم تزويد هذا المسار بـ L-غليسيرول-3-فوسفات عبر إرجاع ثنائي هيدروكسي فوسفات الأسيتون بـــ+NAD- غليسيرول فوسفات ديهايدروجيناز. ويأتـــي ثنائي هيدروكسي فوسفات من مسار التحلل السكريات.

تحاط الأجسام الشحمية (جسيمات الزيت، والجسيمات الكروية) بغلاف وتتوضع في نسج التخزين.

يعتمد تركيب TG للأنواع النباتية من الحموض الدهنية على البيئة، وخاصة الحرارة، وكقاعدة عامة، تنتج النباتات في المناخ البارد نسبة عالية من الحموض الدهنية غير المشبعة، وهذا ما يؤدي إلى الاحتفاظ بحركة TGs، وتلاحظ هذه القاعدة بوضوح في عباد الشمس (قارن مع الشكل 10.3)، في حين أن العصفر ضعيف الاستجابة لتغيرات درجات الحرارة.

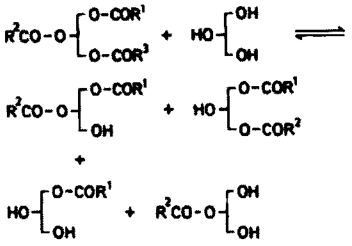


الشكل 10.3: تأثير المناخ (الحرارة) على تركيب الحموض الدهنية في ثلاثي أسيل غليسيرول.

2.3.3 أحادي وثنائي أسيل غليسيرول Mono- and Diacylglycerols (MG, DG) (MG, DG)

1.2.3.3 حدوثها وإنتاجها Occurrence, Production

توجد MG وDG في زيوت الطعام أو الدهون أو في الأغذية الخام بكميات قليلة. إلا أن مستوياهما تزداد بتأثير الحلمهة خلال تخزين الطعام أو التصنيع، وتنتج صناعياً بتحليل غليسيرول الدهون، الذي يتم بالدرجة 200°م بوجود وسيط قلوي.



(25.3)

وفي حالة التوازن (قارن مع المعادلة 25.3) يحتوي المزيج على 40-60% MG، 45-35% DG، 5-15% TG، وتفصل MG بالتقطير تحت التفريغ الشديد، وتتفوق كمية (90-95) 1-MG على مقدار 2-MG.

2.2.3.3 الخواص الفيزيائية Physical Properties

تتبلور MG وDG بأشكال مختلفة (قارن تعدد الأشكال 2.1.3.3) وتتزايد نقاط الانصهار لأستر فيه حمض معين وفق السلاسل التالية 1-MG > 1,3-DG > 2-MG > TG > 1,2-DG.

	درجة الانصهار (°م) الشكل β
Tripalmitin	65.5
1,3-Dipalmitin	72.5
1,2-Dipalmitin	64.0
1-Palmitin	77.0
2-Palmitin	68.5

تعمل MG وDG كعوامل خفض توتر سطحي حيث تتعدل خصائصها إلى حد أبعد بالاسترة مع حموض الخل، لاكيتك، فوماريك، تارتريك، سيتريك. وتقوم الأسترات الناتجة بدور عامل استحلاب في تصنيع الأغذية (قارن 1.3.15.8).

الجدول 17.3: تركيب الشحوم في أغذية متنوعة[a]

الشحوم الكلية	الحليب	الصويا	القمح	التفاح
	3.6	23.0	1.5	0.088
Triacylglycerols	94	88	41	5
Mono-, and diacylglycerols	1.5		1	
Sterols	< 1		1	15
Sterol esters			1	2
Phospholipids	1.5	10	20	47
Glycolipids		1.5	29	17
Sulfolipids				1
الأخرى		0.54	7	15

[a] عُبِّرَ عن الشحوم الكلية كنسبة مئوية. عُبِّر عن أجزاء الشحوم كنسبة مئوية من الشحوم الكلية.

4.3 الشحوم الفوسفورية والشحوم السكرية Phospho- and Glycolipids

1.4.3 أصنافها Classes

تكوّن الشحوم الفوسفورية والشحوم السكرية مع البروتينات كتل البناء للغلف البيولوجية. وهي بالتالي موجودة في جميع الأغذية النباتية والحيوانية. وأمثلتها موجودة في الجدول 17.3. وهي كمركبات خافضة للتوتر السطحي، وتحتوي الشحوم الفوسفورية والشحوم السكرية على شقاً كارهاً للماء (ثمالة الأسيل، N-أسيل سفينكوزين) ومجموعة محبة للماء (حمض الفوسفور، الكربوهيدرات). ولذلك فهي قادرة على تشكيل بنية منتظمة (مذيلات، أو طبقات مستوية) في وسط مائي. توجد بنيات الطبقة المزدوجة في جميع الغلف البيولوجية. ويعطي الجدول 18.3 أمثلة عن تركيب شحوم الغلف.

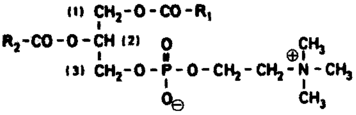
الجدول 18.3: حدوث مشتقات الفوسفاتيديل

الغذاء	الشحم (غ/كغ)	الشحوم المحتوية على الفوسفور[a] (غ/كغ)	مشتقات فوسفاتيديل (ملغ/كغ)[b]			
			PC	PS	PE	PI
الحليب	37.8	0.35	120	10	100	2
البيض	113	35.1	27.000	3/4	5810	3/4
اللحم (البقر)	19	8.3	4290	690	1970	3/4
اللحم (الفروج)	62	6.6	3320	850	1590	3/4
سمك التونا	155	19.4	6410	1940	5030	3/4
البطاطا	1.1	0.56	280	10	160	90
الرز	6.2	0.89	320	30	350	3/4
فول الصويا	183	17.8	7980	3/4	4660	2500

[a] مشتقات فوسفاتيديل والشحوم الأخرى المحتوية الفوسفور مثل بلاسمولوجينات، سفينكومايلينات.
[b] تشير الاختصارات إلى المركبات الواردة في الصيغ 26.3 – 29.3.

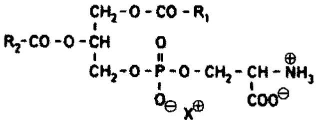
1.1.4.3 مشتقات الفوسفاتيديل Phosphatidyl Derivatives

تشتق الفوسفوغليسيريدات التالية من حمض فوسفاتيديك، وفي فوسفاتيديل كولين أو ليستيين (مجموعة فوسفات مؤسترة مع OH- من الكولين PC).



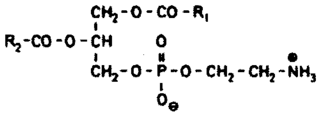
(26.3)

وفوسفاتيديل سيرين (مجموعة الفوسفات مؤسترة مع مجموعة OH للحمض الأمينـــي سيرين، PS)



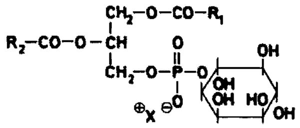
(27.3)

وفوسفاتيديل ايثانول أمين (مجموعة الفوسفات مؤسترة مع الايثانول أمين، PE)



(28.3)

وفوسفاتيديل اينوسيتول (مجموعة الفوسفات مؤسترة مع الاينوسيتول، PI)

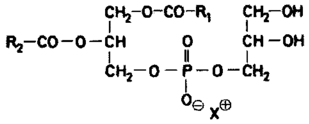


(29.3)

وقد عُرف سابقاً المزيج من فوسفاتيديل سيرين وفوسفاتيديل ايتانول امين باسم سيفالين.

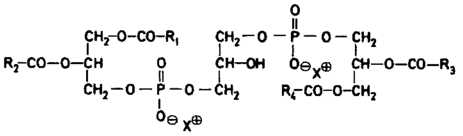
يوضح الجدول 18.3 أمثلة عن الأغذية التـــي تحوي مشتقات فوسفاتيديل. وتعود الاختلافات في البيانات في الجدول 17.3 إلى مدى التباينات البيولوجية.

وتتفكك ثمالة أسيل واحدة بالحلمهة (قارن 1.2.1.7.3) بإنزيم فوسفوليباز A، ومعطية مركبات ليزو المقابلة من حلمهة الليستين أو الإيثانول أمين. هناك بعض من مشتقات الليزوفي الطبيعية، كما في الحبوب. هناك فوسفاتيديل غليسيرول في النباتات الخضراء وبخاصة في صانعات اليخضور.



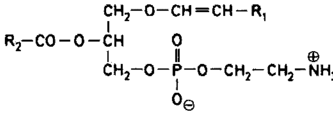
(30.3) L-α-Phosphatidyl-D-glycerol

أول ما ميز مركب كارديوليبين في قلب البقر، وهو يوجد أيضاً كمكون صغير في شحوم النباتات الخضراء. وتركيبه الكيميائي ثنائي فوسفاتيديل غليسيرول.



(31.3) Diphosphatidyl glycerol (cardiolipin)

ويحتلّ بلاسمالوجين مكاناً خاصاً في صف فوسفو غليسريدات. وهي فوسفاتيدات يرتبط فيها الموقع 1 في الغليسيرول بألدهيد مستقيم السلسلة فيه 16 أو 18 ذرة كربون، وتأخذ هذه الرابطة نمط اينول أثير مع رابطة مضاعفة في شكل تمايز مقرون. توجد بلاسما لوجينات من نوع O-1-(1-ألكينيل)-O-2-أسيل غلسيرو فوسفوليبد بكميات بسيطة في النسج العضلية الحيوانية وفي دهن الحليب. يسهل حلمهة الرابطة اينول-أثير، حتـــى بحمض ضعيف، وهذا على خلاف الروابط من نوع -O-1ألكيل غليسيرول (قارن 2.6.3).



(32.3) Plasmalogen

تتصف الشحوم الفوسفورية بأنها حساسة تجاه الأكسدة الذاتية لأنها تحوي فائضاً من حمض لينولينيك. والحموض الأخرى الموجودة عموماً هي البالميتيك.

والشحوم الفوسفورية ذوابة في كلوروفورم-ميثانول وشحيحة الذوبان في الأسيتون الخالي من الماء. تبلغ pKs لمجموعة الفوسفات بين 1-2. ويكون كل من فوسفاتيديل كولين وفوسفاتيديل اثيانول أمين على شكل أيونات مذبذة في pH = 7.

يمكن حلمهة الفوسفوليبيدات على مراحل بهيدروكسيد البوتاسيوم الكحولي، فتحت الظروف الخفيفة تنفصل الحموض الدهنية فقط، وتتحرر القاعدة القلوية بوجود القلويات القوية. وإن الروابط الموجودة بين حمض الفوسفور والغليسيرول وبين حمض الفوسفور والاينوسيتول ثابته تجاه القلوي، ولكنها تتحلمهة بسرعة بالحموض. وجدت مشتقات الفوسفاتيديل مع ثلاثيات الغليسيريد والستيرولات في الجزء الشحمي من الشحوم البروتينية (قارن 1.5.3).

ليسيتين: يلعب الليسيتين دوراً معتداً كعامل خفض توتر سطحي عند إنتاج المستحلبات. ولذا يستخدم على نطاق تجاري "الليسيتين الخام" وبخاصة المستخلص من الصويا مع المعزول من صفار البيض. و"الليسيتين الخام" معقد من مزائج مكونات الشحوم مع الفوسفوتيدل كولين وايثانول أمين واينوسيتول كمكوناته الرئيسية. (الجدول 19.3).

يوجد في الجدول 19.3 الشحوم الفوسفورية الرئيسية الموجودة في ليسيتين الصويا الخام، وغالباً ما يقوم المصنعون بفصل الليسيتين إلى جزء ذواب في الإيثانول وجزء غير ذواب في الإيثانول.

يتصف الليستين الصافي بأنه عامل استحلاب ماء في زيت وله HLB نحو 3 (قارن 3.2.15.5). وترتفع قيمة HLB إلى 8-11 عند حلمهة الليسيتين إلى ليزو فوسفاتيديل كولين، ويتشكل عامل استحلاب للزيت في الماء. تقع قيم HLB لليسيتينات التجارية ضمن مجال واسع لأنها مزائج معقدة من الشحوم. ويُعد الجزء غير ذواب في الإيثانول (الجدول 19.3) مناسب لتثبيت مستحلبات الماء في الزيت، بينما الجزء الذواب في الإيثانول مناسب لمستحلبات الزيت في الماء. ويلجأ لرفع قيم HLB إلى إنتاج "ليسيتينات مهدرله" وذلك عبر إدخال مجموعات الهيدروكسيل إلى مجموعات الأسيل غير المشبعة بإضافة بيروكسيد الهيدروجين بوجود حمض لاكتيك، سيتريك أو طرطريك.

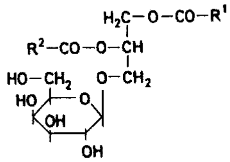
الجدول 19.3: تركيب غليسيرول فوسفوليبيدات في الصويا (الليسيتين الخام) وفي الأجزاء الناتجة.

	غير مجزأة	الجزء الذواب في الايثانول	الجزء غير الذواب في الايثانول
Phosphatidyl ethanolamine	13–17	16.3	13.3
Phosphatidyl choline	20–27	49	6.6
Phosphatidyl inositol	9	1	15.2

[a] القيم بالوزن %

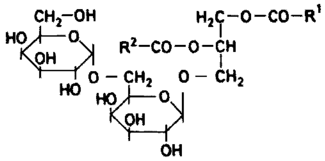
2.1.4.3 غليسيروغلايكوليبيدات (الشحوم الغليسيرية السكرية) Glyceroglycolipids

تتكون هذه الشحوم من 2,1-ثنائي أسيل غليسيرول ينضم إليه أحادي أو ثنائي سكريد وبصورة أقل تواتراً سكريد ثلاثي أو رباعي، وكل السكريات تنضم إلى الموقع 3 في الغليسيرول. ويوجد غالاكتوز كمكون سكري دائم في غليسيروليبيدات النباتية. تؤثر الشحوم الغليسيرية السكرية التـــي توجد في الحبوب في الخصائص الخبيزية (قارن 5.2.15).



(33.3)

أحادي غالاكتوسيل ثنائي أسيل غليسيرول (MGDG)



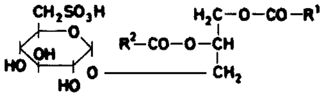
(34.3)

ثنائي غالاكتوسيل ثنائي أسيل غليسيرول (DGDG)

(1,2-diacyl-3-(α-D-galactopyranosyl-1,6-β-D- galactopyranosyl)-L-glycerol)

6-O-acyl-MGDG و6-O-acyl-DGDG هي مكونات صغرى في الشحوم النباتية.

تعد شحوم سلفوغليسيروغلايكوليبيدات شديدة الذوبان في الماء لأنها تحوي جزءاً سكرياً مؤستراً بحمض الكبريت. والجزء السكري هو 6-سلفوشينوفوز. توجد شحوم السلفو في الكلوروبلاست ولكنها كشفت أيضاً في درنات البطاطا.



(35.3)

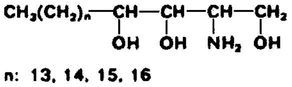
Sulfolipid (1,2-diacyl-(6-sulfo-α-D-chinovosyl-1,3)-L-glycerol)

3.1.4.3 سفينكوليبيدات (شحوم سفينكو) Sphingolipids

تحوي شحوم سفينكو على سفينكوزين، وهو كحول أميني له سلسلة طويلة غير مشبعة -2-(*D-erythro*-1,3-dihydroxy amino-trans-4-octadecene) بدلاً من الغليسيرول.

(36.3)

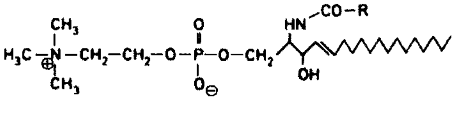
توجد سفينكو ليبيدات في النباتات كالقمح الذي يحوي فوتوسفينكوزين.



(37.3)

تتصل مجموعة الأمين في سفينكو ليبيدات إلى حمض دهنـــي وتشكل كربوكسي أميد، يسمى سيراميد أما مجموعة الهيدروكسيل الأولية فقد تؤستر مع حمض الفوسفور (سفينكو فوسفوليبيد: سيراميد – فوسفات – قاعدة) أو أن تتصل برابطة غليكوسيدية بسكر أحادي أو ثنائي أوليغوسكريد (سفينكو غلايكوليبيد: سيراميد – فوسفات – سكر$_n$). وفي المجموعة الثالثة من سفينكو ليبيدات يتصل جزء السيراميد عبر ثمالة فوسفات إلى كتل بنيوية من الكربوهيدرات. ويشار أيضاً إلى هذه المركبات باسم فوتوغلايكوليبيدات.

سفينكو فوسفوليبيدات. سفينكومايلين هو أحد الأمثلة عن سفينكو فوسفوليبيدات. وهو أكثر سفينكو ليبيدات انتشاراً حيث يوجد في المايلين (النُخاعين)، وهي المادة الدهنية في الغمد الذي يحيط بالألياف العصبية. وتركيب سفينكومايلين هو كما في الصيغة.



(38.3)

سفينكو غلايكوليبيدات. توجد هذه المركبات في النسج الحيوانية، كالحليب وفي النباتات (خاصة الحبوب). ويُميز بين

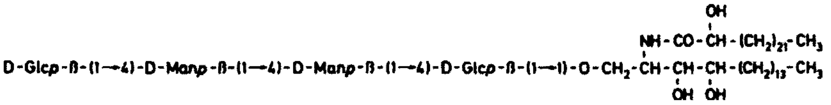
نوعين من غلايكو سفينكو ليبيدات المعتدلة والحامضية اعتماداً على خصائص الكتل البنيوية من الكربوهيدرات. وتعود إلى هذه المجموعة السلفاتيدات والكانغوليوزيدات.

ومن الأمثلة على غلايكوسفينكو ليبيدات المعتدلة لاكتوسيل سيراميد في الحليب وسيراميد غلايكوسيدات في القمح، التـــي تحوي إضافة إلى الغلوكوز والمانوز حموضاً دهنية أما مشبعة (28:0–14:0) أو أحادية عدم الإشباع (26:1–16:1) أو 2-هيدروكسي أو 3,2-ثنائي هيدروكسي.

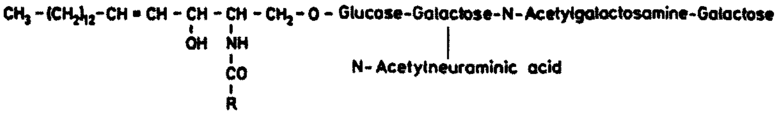
في المعادلة a40.3 صيغة سفينكو غلايكوليبيد من القمح.

كانكوليوزيدات تحوي حمض سياليك (حمض N–أسيتيل–نورامنيك المعادلة b40.3). وقد ميز في الحليب مركب أحادي سيالوسيل لاكتوزيل–سيراميد (المعادلة 41.3).

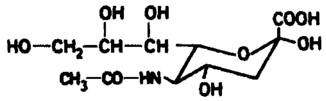
فيتوسفينكوليبيدات (شحوم سفينكو النباتية) تملك هذه المركبات تركيباً معقداً وتعطي الحلمهة الكلية لها فيتوسفنغوسين، اينوسيتول، حمض الفوسفور، وسكريات أحادية مختلفة مثل (غلاكتوز، أرابيوز، مانوز غليكورامين وحمض غليكورونيك).



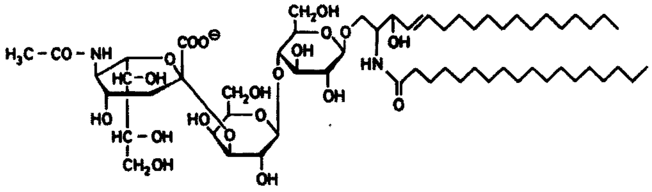
(39.3)



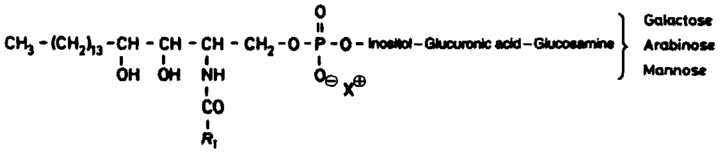
(a40.3)



(b40.3)



(41.3)



(42.3)

عزلت فايتوسفينكوليبيدات من الصويا والفول السوداني (قارن المعادلة 42.3).

2.4.3 التحليل Analysis

1.2.4.3 الاستخلاص، ونزع الجزء اللاشحمي Extraction, Removal of Nonlipids

يعد المزيج المكون من الكلورفوم/ميثانول (2+1 v/v) مناسباً للاستخلاص الكمي للشحوم. وينصح بإضافة كمية صغيرة من BHA (قارن 2.2.3.7.3) لزيادة ثبات الشحوم تجاه الأكسدة الذاتية.

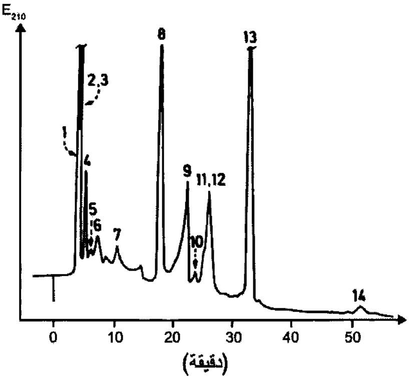
تنـــزع في مرحلة سابقة الشوائب اللاشحمية برجّ الخلاصات مع محاليل ملحية خاصة في شروط ذات عناية فائقة. هناك الطريقة المحسنة يتم فيها تجنب تشكيل المستحلبات، تعتمد على كروماتوغرافيا العمودية مع استعمال هلام الدكستران.

2.2.4.3 فصل وتمييز أصناف المكونات Separation and Identification of Classes of Components

يمكن فصل الشحوم المعزولة والنقية إلى أصنافها باستخدام كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة ومذيبات مختلفة القطبية. يوضح الشكل 12.3 مثالاً عن فصل الشحوم المعتدلة والقطبية. ويعتمد تمييز الشحوم القطبية على استعمال كواشف بخ تتفاعل مع الجزء القطبـــي على الطبقة الرقيقة وكمثال يميز حمض الفوسفور بتفاعل أزرق - موليبدينم، والسكريات الأحادية بكاشف أورسينول FeCl3، والكولين بواسطة يوديد البزموت (*كاشف دراجيندورف*)، والايثانول أمين والسيرين بتفاعل النينهادرين، والسفينكوزين بكاشف كلورين - بنـــزيدين.

ينصح عند وجود كمية كافية من الشحوم إجراء فصل أولي بعامود كروماتوغرافي يضم سيليكات المغنـــزيوم (فلورسيل)، وحمض سيليسيك، وهلام دكستران كاره للماء، مبادل أيونـــي من السيللوز مثل سيللوز DEAE.

يزداد الاهتمام باستخدام التحليل بجهاز HPLC لفصل الشحوم السكرية الفوسفورية ويمثل الشكل 11.3 برهاناً على إمكانية فصل "الليسيتين الخام" لفول الصويا.

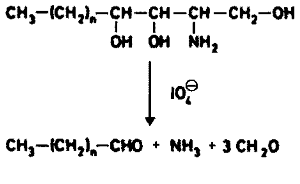


الشكل 11.3: تحليل "الليسيتين الخام" لفول الصويا بجهاز HPLC (بحسب *Sotirhos* et al.، 1986). 1. ثلاثي أسيل غليسيرول، 2. حموض دهنية حرة، 3. فوسفاتيديل غليسيرول، 4. سيروبروسيدات، 5. فايتوسفينكوزين، 6. ثنائي فوسفاتيديل·غليسيرول، 7. ثنائي غالاكتوزيل ثنائي أسيل غليسيرول، 8. فوسفاتيديل إيثانول أمين. 9. فوسفاتيديل اينوسيتول، 10. ليزوفوسفاتيديل إيثانول أمين، 11. حمض فوسفاتيديك، 12. فوسفاتيديل سيرين، 13. فوسفاتيديل كولين، 14. ليزوفوسفاتيديل كولين.

3.2.4.3 تحليل مكونات الشحوم Analysis of Lipid Components

يتم تحديد تركيب الشحوم من الحموض الدهنية بعد معاملتها بالميثانول. ولإجراء التحليل الموضعي لثمالات الأسيل (الموقع 1، 2 في الغليسيرول) تُحلمهة بصورة انتقائية مشتقات الفوسفاتيديل بإنزيمات الفوسفوليباز (قارن 1.2.1.7.3) وتحلل الحموض الدهنية المحررة بالكروماتوغرافيا الغازية.

يمكن تحليل قاعدة سفينكوزين بالكروماتوغرافيا الغازية بعد إجراء اشتقاق باستعمال ثلاثي ميتيل سيليل. وإن طول سلسلة الكربون الهامة في فيتو سفينكوزين يمكن تعيينها بتحليل الألدهيدات المحررة بعد شطْر السلسلة بفوق اليودات.



(43.3)

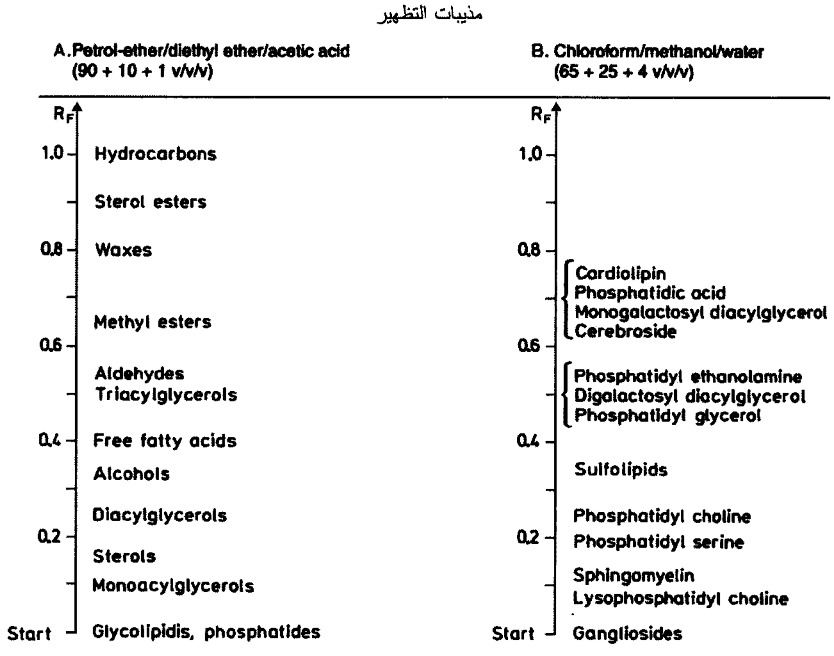
ويمكن تحليل السكريات الأحادية في الشحوم السكرية بالكروماتوغرافيا الغازية. وذلك بإجراء حلمهة للشحوم بحمض ثلاثي فلورو الخل وبعدها تحول السكريات الناتجة إلى مشتقات أستيلية لحمض غلايكونيك نتريل. وباستخدام مشتقات السكر هذه يُبسط المخطط الاستشرابـي لغياب ظاهرة المصاوغة الكربونيلية للسكر (قارن 6.4.2.4).

5.3 البروتينات الشحمية، الأغشية Lipoproteins, Membranes

1.5.3 البروتينات الشحمية Lipoproteins

1.1.5.3 التعريف Definition

البروتينات الشحمية هي كداسات، مكونة من البروتينات وشحوم قطبية وثلاثي أسيل غليسيرول، وذوابة في الماء، وتفصل إلى جزأين بروتين وشحم بطرق الاستخلاص عند استعمال مذيبات مناسبة. وهذا يدل على أن الروابط اللاتشاركية هي المسؤولة عن تشكيل البروتينات الشحمية. والتكدسات منها تثبت أولياً بالتداخلات الكاره للماء بين الجانب اللاقطبـي من سلاسل لمناطق كارهه للماء في البروتينات وثمالات الأسيل العائدة للشحوم. بالإضافة إلى ذلك، تساهم القوى الأيونية بين ثمالات الحموض الأمينية المشحونة والشحنات التـي تحملها الفوسفوتيدات. وتلعب الروابط الهيدروجينية، وهي هامة لثبات البنية الثانوية في البروتينات، دوراً صغيراً في ربط الشحوم لأن مشتقات الفوسفاتيديل تملك بضع مواقع فقط متاحة للارتباط. إلا أن الروابط الهيدروجينية يمكن أن توجد بشمول أكبر بين البروتينات والشحوم السكرية، ومثل هذه الشحوم لم يعثر عليها كمكونات للبروتينات الشحمية، وإنما هي كتل بنيوية للأغشية البيولوجية. ويعد وجودها في القمح استثناءً، حيث تقوم بمسؤولية ثبات الغلوتين في العجينة، وهنا يتكون معقد الليبوبروتين من برولامين وغلوتلين متصلين إلى شحوم سكرية بروابط هيدروجينية وقوى كاره للماء. وهكذا تجمع بروتينات شحمية مع بعضها بروابط لا تشاركية فقط.



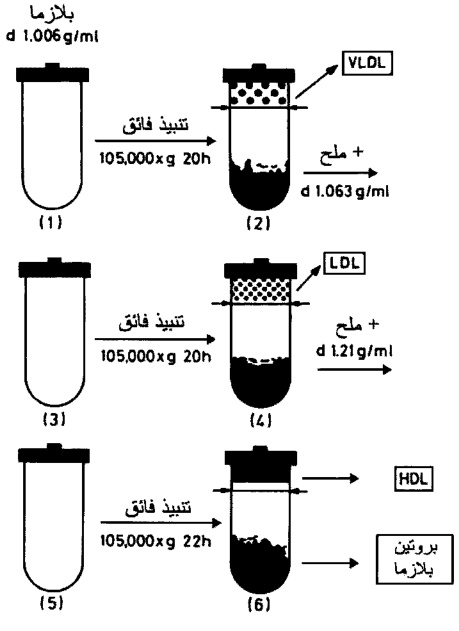
الشكل 12.3: فصل أصناف الشحوم بكروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة باستعمال هلام السيليكا كممتز. قيم R_F لنظامي المذيب.

2.1.5.3 التصنيف Classification

توجد البروتينات الشحمية كجسيمات كروية في الوسط المائي. ويتم انحلالها من مصادرها البيولوجية بالمحاليل الواقية الدارئة ذات القوة الأيونية العالية، وذلك عبر تغير pH أو بالمنظفات في الأوساط المعزولة. وتستعمل المنظفات، وهو أسلوب أكثر حسماً، في استرجاع البروتينات الشحمية من الأغشية.

يمكن تمييز البروتينات الشحمية بالطرد المركزي الفائق، لأن الشحوم أقل كثافة (0.88-0.9 غ/مل) من البروتينات (1.35-1.3 غ/مل)، والفصل بين مكوناتها ممكن للاختلافات في نسب الشحوم إلى البروتينات ضمن معقد البروتينات الشحمية. درست بالتفصيل البروتينات الشحمية لبلاسما الدم، وفصلت إلى ثلاثة أجزاء تختلف عن بعضها بالكثافة باستعمال الطرد المركزي المرحلي لمحاليل من NaCl (الشكل 13.3). وهذه الأجزاء هي: ليبوبروتين قليلة الكثافة جداً (VLDL، الكثافة أقل من 1.006غ/مل)، "بروتينات شحمية خفيضة الكثافة" (LDL، الكثافة 1.063 غ/مل)، "وبروتينات شحمية مرتفعة الكثافة" (HDL، الكثافة 1.21 غ/مل)، وهي كلها تطفو، وتبقى الثفالة التـي تحوي بروتينات البلاسما. يمكن لاحقاً فصل جزء VLDL بالرحلان الكهربائي إلى كيلومكرونات (وهي أخف الليبوبروتينات وكثافتها أقل من 1.000غ/مل) وسَلَيْف β-ليبوبروتين.

تتحرك البروتينات الشحمية في جزء LDL ضمن الرحلان الكهربائي بسرعة مقاربة إلى β-غلوبولين بلاسما الدم. ولذلك أشير إلى جزء LDL بكلمة β-ليبوبروتين. وتسمية مضاهئة (مشابهة) لـ α-ليبوبروتين أطلقت على جزء HDL.



الشكل 13.3: تجزئة بروتينات البلاسما بالطرد المركزي الفائق التحضيري طريقة (UC) (بحسب Seidel، 1971).

إن الكيلومكرونات هي دقائق صغيرة يتراوح قطرها بين 1000-10,000Å، مكونة من ثلاثي أسيل غليسيرول مثبت بوسط مائي بوساطة بناء يشبه الغشاء مكون من البروتين، والفوسفاتيدات والكولستيرول. يقوم دور كيلو مكرونات في الدم على نقل ثلاثي أسيل غليسيرول إلى مختلف الأعضاء، وبشكل مفضل من الأمعاء إلى النسج الدهنية والكبد، ولكريات دهن الحليب (قارن 3.2.1.10) بنية مشابهة لتلك الموجودة في كيلومكرونات. يوضح الجدول 20.3 تركيب بعض ليبوبروتينات. يمكن تشخيص أمراض معدية تتعلق باستقلاب الدهون (فرط شحميات الدم) بمعرفة محتويات وتركيب أجزاء ليبوبرونيات البلاسما.

دلت دراسات المجهر الالكتروني أن كريات دهن الحليب يتصل بغشائها دقائق صغيرة، فصلت عنها بالمنظفات وميزت على أنها LDL (قارن الجدول 20.3).

الجدول 20.3: تركيب البروتينات الشحمية النمطية

المصدر	البروتينات الشحمية	وزن الجسيم (kdal)	البروتين (%)	غلسيروفوسفو ليبيد (%)	كوليستيرول الحر (%)	كوليستيرول المؤستر (%)	ثلاثي أسيل غليسيرول %
مصل دم الإنسان	Chylomicron	10^9–10^{10}	1-2	4	2.5-3	3-4	85-90
	Pre-β-lipoprotein	5–100 · 10^6	8.3	19.2	7.4	11.1	54.2
	LDL (β-lipoprotein)	2.3 · 10^6	22.7	27.9	8.5	28.8	10.5
	HDL (α-lipoprotein)	1–4 · 10^5	58.1	24.7	2.9	9.2	5.9
صفار بيض الدجاج	β-Lipovitellin	4 · 10^5	78	12	0.9	0.1	9
الدجاج	LDL	2–10 · 10^6	18	22	3.5	0.2	58
حليب البقر	LDL	3.9 10^6	12.9	52	0	0	35.1

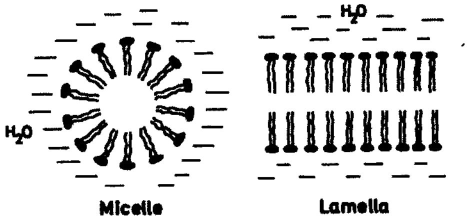
2.5.3 اكتناف الشحوم في تشكيل الأغشية البيولوجية

Involvement of Lipids in the Formation of Biological Membranes

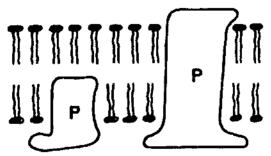
تتشكل الأغشية التـي تحاوز الخلايا وكثير من الأجزاء تحت الخلوية من كتلتين بنيويتين رئيسيتين: البروتين والشحوم (فوسفوليبيدات وكولسترول). تنعكس الاختلافات في بنية الغشاء ووظيفته في الاختلافات في تركيب بروتينات الغشاء والشحوم (انظر المثال في الجدول 18.3)

يصعب إجراء دراسات على بنية الغشاء لأن طرق العزل والتنقية تغير بعمق تنظيم ووظيفة الغشاء.

هناك نموذج للأغشية جاهز التشكيل، والقوى الأساسية في تشكيل الأغشية هي التآثرات الكاره للماء بين ذيل أسيل الفوسفوليبيدات، الذي يعطى الترتيب لطبقة ثنائية. يضاف إلى ذلك أن الخاصية تقابل الزمر (لها زمر أليفة وأخرى نافرة من الماء) لجزيئات شحوم الغشاء تجعل من تشكيل الغشاء عملية تلقائية. وإن ثمالات الأسيل تُحتجز وتُوجه نحو الجزء اللاقطبـي الداخلي للطبقة المضاعفة، في حين توجه مجموعات الرأس القطبية المحبة للماء نحو الطور المائي الخارجي. تشكل المذيلات الكروية ترتيباً بنيوياً آخر في الوسط المائي يلائم الأذيال الأسيلية الكارهة للماء والمجموعات القطبية المحبة للماء، حيث تحتجز في الداخل الأذيال الهيدروكربونية في حين تبقى المجموعات القطبية على سطح الكرة، ولا يوجد في هذا الترتيب البنيوي طبقة مضاعفة.



الشكل 14.3: ترتيب ليبيدات الأسيل القطبية في الوسط المائي. ∞ ذيول الليبيدات القطبية، ≈ ذيول الليبيدات الكارهة للماء.



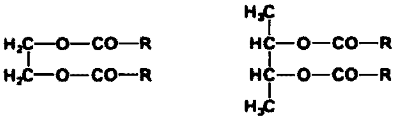
الشكل 15.3: طراز فسيفسائي مائع للغلاف الخلوي البيولوجي. البروتين (P) ليس ثابتاً ولكنه يتحرك في طور فوسفوليبيد.

إن البنية المفضلة لمعظم فوسفو وغلايكوليبيدات في الماء هو الترتيب ثنائي الجزيء بدلاً من المذيلة. وهناك نموذجان لهذا الترتيب ثنائي الجزيء. الأول هو حويصلة شحمية تعرف باسم الجسم الشحمي (Liposome)، لُبّها هو حيز مائي محاط بطبقة مضاعفة شحمية، والنموذج الثانـــي هو مستوىً من طبقة غشاء مضاعفة. وهذه البنية الأخيرة ونموذج المذيلات موجودة في الشكل 14.3. توجد البروتينات الكروية، وهي تحوي غالباً الإنزيمات، في أغشية الخلايا الحيوانية مغروزة في الطبقة الجزيئية المضاعفة. ويعرف بعض منها ببروتينيات الغشاء المتكاملة تبرز من طرفي الغشاء (نموذج السائل الفسيفسائي، الشكل 15.3). ولو أن البروتينات المتكاملة تتفاعل بشدة مع الأذيال الأسيلية الكاره للماء لشحوم الغشاء لكنها تبقى مع ذلك متحركة داخل شحوم الغشاء.

6.3 شحوم ديول، الكحولات العليا، الشموع والكوتين
Diol Lipids, Higher Alcohols, Waxes and Cutin

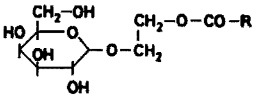
1.6.3 شحوم ديول Diol Lipids

شحوم الديول التـــي توجد في النسج النباتية والحيوانية هي مكونات شحمية صغرى. تشكل نحو 1% من كمية الغليسيرول. والاستثناء من ذلك نجوم البحر، قناديل البحر والرخويات، التـــي تحوي شحومها في فصل الصيف 25-40% شحوم ديول. وتنقص هذه النسبة بشدة في الخريف والشتاء. وقد مُيِّزَ في جزء شحوم ديول شحوم معتدلة وقطبية تشتق من اثيلين غلايكول، بروبان (2,1 و3,1)-ديول، وبوتان (3,1، 4,1، 3,2)- ديول، وعزل بعضها من زيت الذرة ولها الصيغ البنيوية الأثية.



(44.3)

يَتمُّ في شحوم غلايكو ديول استرت بمجموعة واحدة من هيدروكسيل ايتلين ديول بحمض دهنـــي. وقد ميزت شحوم ديول لها بنيات شبيهة لمركبات فوسفاتيديل كولين أو بلاسمالوجين.



(45.3)

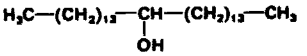
2.6.3 الكحولات العليا ومشتقاتها Higher Alcohols and Derivatives

1.2.6.3 الشموع Waxes

توجد الكحولات العليا في النسج النباتية والحيوانية أما حرة أو مرتبطة. الكحولات العليا الحرة وفيرة في زيت السمك ومنها:

كحول سيتيل	$C_{16}H_{33}OH$
كحول ستاريك	$C_{18}H_{37}OH$
كحول أوليل	$C_{18}H_{35}OH$

وتعد الشموع مشتقات مهمة للكحولات العليا، وتضم كحولات عليا مؤسترة بحموض دهنية طويلة السلسلة. توجد الشموع النباتية عادة على الأوراق أو البذور. تحوي شمع أوراق الملفوف على كحول أولي C_{12} وكحولات C_{28}–C_{18} مؤسترة بحمض بالميتيك والحموض الأخرى. والمكون السائد ستريل وسيريل كحول ($C_{26}H_{53}OH$). ويوجد بالإضافة إلى الكحولات الأولية استرات كحولات ثانوية، مثل استرات نوناكوزان-15-ol.



(46.3)

تقوم الشموع على سطوح الأوراق والسيقان والبذور بحمايتها من التجفاف والإصابة بالأحياء الدقيقة. تزال الشموع مع الزيوت بالاستخلاص بالمذيبات للبذور غير المقشورة. تذوب الشموع في الزيوت في درجات حرارة مرتفعة ولكنها تتبلور في درجة حرارة الغرفة مما يسبب حدوث عكر غير مرغوب في الزيوت. يزال من قشور عباد الشمس خلال استخلاص الزيت سيريل سيروتات (كحول سيريل مؤستر بحمض سيروتيك $C_{25}H_{51}COOH$).

$$H_3C-(CH_2)_{24}-CO-O-CH_2(CH_2)_{24}-CH_3 \quad (47.3)$$

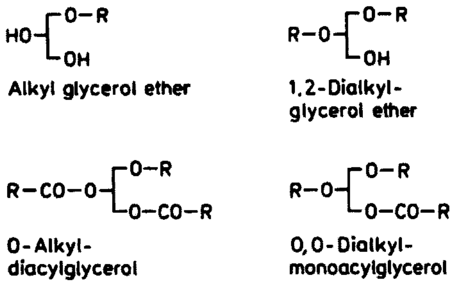
يزال من قشور البذور أثناء استخلاص زيت عباد الشمس. وتزال الشموع أثناء خطوة التنقية والتشتية عند إنتاج الزيت الصافي للأكل.

تدخل الشموع كأحد المكونات في الكتلة المستعملة لتغطية سطح الفاكهة لحمايتها من التجفاف.

توجد الشموع في زيوت السمك، وبخاصة في نطف الحوت وزيت رأس الحوت التـــي تحوي "مستودع" من شمع العنبرية (مادة شمعية ضاربة إلى البياض تستخرج من زيت رأس الحوت).

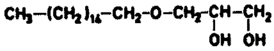
2.2.6.3 شحوم الألكوكسي Alkoxy Lipids

تشكل الكحولات العليا 16:0، 18:0 و(9) 18:1 أحادي وثنائي أثير مع الغليسيرول. ومثل هذه الشحوم الألكوكسي واسعة الانتشار ولكن بكميات صغيرة في الثدييات وحيوانات البحر. تعطى الصيغ الموجودة في 48.3 البنـــى الكيميائية لها. ويتم عادة توضيح بنية الشحوم الأثيرية بإجراء تشطر بوساطة HI المركز في درجات حرارة مرتفعة.

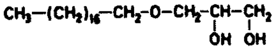


(48.3)

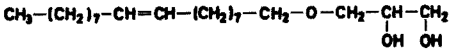
وفيما يلي أسماء عامة لبعض شحوم الألكوكسي التـــي لا تحوي أسيل، المعروفة أيضاً باسم (1-O-ألكيل غليسيرول).



(49.3) Chimyl alcohol



(50.3) Batyl alcohol

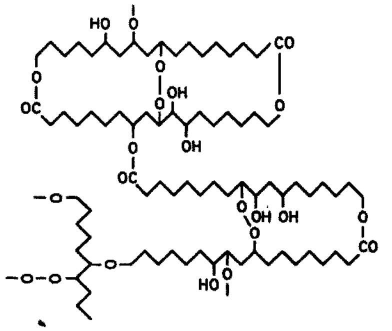


(51.3) Selachyl alcohol

3.6.3 الكوتين Cutin

تُحمى خلايا البشرة النباتية بجليدة شمعية أو فلينية، يضاف إليها في معظم النباتات طبقة أخرى من شموع جُلَيْدية تترسب فوق طبقة الجليدة الشمعية الأولى. تتكون طبقة الجليدة الشمعية من الجليدين، وهو معقد بولي استر عالي الوزن الجزيئي، ذواب في القلوي، وتتكون وحدات بنائه من هيدروكسي الحموض الدهنية، التـــي لها صيغة بنيوية مشابهة للمركبات الواردة في

1.4.2.7.3 كما يعطي الشكل 16.3. البناء الكيميائي الافتراضي لقطعة من الكوتين.



الشكل 16.3: بنية قطعة من الكوتين.

7.3 تغيرات شحوم الأسيل في الغذاء Changes in Acyl Lipids of Food

1.7.3 الحلمهة الإنزيمية Enzymatic Hydrolysis

هناك إنزيمات هيدرولاز التـــي تقوم بشطر شحوم الأسيل في الأغذية والأحياء الدقيقة. يؤثر تحرير الحموض الدهنية قصيرة السلسلة ($< C_{14}$) مباشرة في نكهة الأغذية، كما في حلمهة دهن الحليب. تحلل الدهون في الحليب الطازج غير مرغوب لتحرر حموض دهنية C_{12}-C_4 (قارن الجدول 3.3-5.3 لقيم عتبة النكهة) مسؤولة عن العيب الناتج من النكهة الزنخة. بينما نجد أن تحلل الدهون الذي يحدث خلال انضاج الجبن عملية مرغوبة لأن الحموض الدهنية قصيرة السلسلة تدخل في تكوين النكهات الخاصة بالجبن. وبصورة مشابهة تعطى حلمهة ضئيلة لدهن الحليب فائدة في إنتاج الشوكولاه.

يؤثر تحرر حمض لينولييك ولينولينيك بالحلمهة ووجودهما بصورة مستحلب في النكهة حتـــى لو كانا في تراكيز منخفضة. فهما يسببان إحساساً مراً - محرقاً (قارن الجدول 9.3). بالإضافة إلى ما سبق فإنهما يتفككان بالأكسدة الذاتية (1.2.7.3) أو بالأكسدة الإنزيمية (2.2.7.3) إلى مركبات ذات رائحة شديدة. وتحدث في الفاكهة والخضار الأكسدة الإنزيمية مترافقة مع حدوث تحلل الدهون، وبمعدل سرعة عالية، وبخاصة عند تقطيع النسج أو تجنيسها (يوجد في الجدول 21.3 مثال عن التحلل الدهنـــي السريع). وفي الواقع لا يمكن تجنب الحلمهة الإنزيمية لمقدار صغير من شحوم الأسيل الموجودة أثناء تفتيت البذور الزيتية. هذا يؤدي إلى تحرير الحموض الدهنية عالية السلسلة إلى تشجيع حدوث الرغاوي، لذلك تزال خلال تكرير الزيت (قارن 1.4.14).

تعود الإنزيمات ذات النشاط المحلمه للدهون إلى مجموعة من الإنزيمات تسمى كربوكسيل - استر هيدريلاز (قارن 6.2.2).

الجدول 21.3: حدوث الحلمهة الدهنية خلال تجنيس درنات البطاطا

	شحوم الأسيل ميكرمول/ غ[a]	الحموض الدهنية الحرة ميكرمول/ غ
البطاطا	2.34	0.70
جناسة[b]	2.04	1.40
جناسة[b]، وضعت لمدة 15 دقائق في 0°م	1.72	1.75
جناسة، وضعت لمدة 10 دقائق في 25°م	0.54	2.90

[a] نسج بطاطا طازج

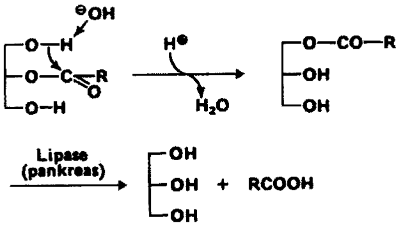
[b] شرائح بطاطا جنست لمدة 30 ثانية في الدرجة 0°م.

1.1.7.3 هيدرولازات ثلاثي اسيل غليسيرول (الليبازات) Triacylglycerol Hydrolases (Lipases)

تحلمه الليبازات (قارن 6.2.2) اسيل الشحوم فقط وهي فعالة على السطح الفاصل بين زيت وماء. تختلف الليبازات عن إنزيمات الاستريز لأن الأخيرة تشطرالاسترات الذوابة في الماء فقط مثل ثلاثي اسيل غليسرول.

تم كشف نشاط الليباز في الحليب، البذور الزيتية (فول الصويا، الفول السودانـــي) الحبوب (الشوفان، القمح) الفاكهة والخضار وفي الجهاز الهضمي للإنسان. وتقوم أحياء دقيقة متعددة بإطلاق إنزيمات من نمط الليباز إلى الوسط الذي تنمو فيه.

يقوم التمييز التخصصي النوعي لليباز على عدد من الصفات موجودة في الجدول 22.3. وأكثر ما درست ليباز الخنـــزير التـــي تفرزها البنكرياس، فوزنها المولي 48,000 = Mr. ويشطر الإنزيم الأنواع الآتية من أسيل غليسيرول وفق ترتيب تنازلي لسرعة الحلمهة. أحادي أسيل << ثنائي أسيل > ثلاثي أسيل. يوضح الجدول 22.3 أن ليباز البنكرياس يتفاعل مع ثمالات الأسيل في الموقع 1 و3. لا تشطر ثمالة الأسيل الثالثة لثلاثي أسيل غليسيرول (المعادلة 52.3) إلا بعد هجرة الأسيل التـــي تحتاج إلى زمن حضن طويل.



(52.3)

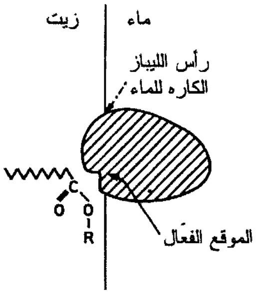
الجدول 22.3: أمثلة عن التخصص النوعي لإنزيمات الليباز.

التخصص النوعي	شكل الليباز
تخصص الركيزة	
مونو أسيل غليسيريدات	الجرذان (النسيج الدهنـــي)
أحادي وثنائي أسيل غليسيريدات	*Penicillium comembertii*
ثلاثي أسيل غليسيريدات	*Penicillium sp*
تخصص الموقع	
3,1-انتقاء الموقع	البنكرياس، الحليب، *Aspergillus niger*
sn-2-انتقاء الموقع	*Candida antarctia*
لا يوجد تخصص للموقع	
	الشوفان، الخروع، *Aspergillus flavus*
تخصص ثمالة الأسيل	
الحموض الدهنية قصيرة السلسلة	*Penicillium roqueforti*
مقرون-9-حموض دهنية غير مشبعة	*Geotrichum candidum*
حموض دهنية طويلة السلسلة	*Botrytis cinerea*
تخصص فراغي[a]	
sn-1	*Pseudomonas neruginosa*
sn-3	الأرنب (الجهاز الهضمي)

[a] تمييز الليبازات بين الموقع sn-1 والموقع sn-3 في TGs.

كلما صغر حجم قطيرات الزيت، زاد حجم السطح البينـــي لمستحلب زيت/ماء، وزادت معه فعالية إنزيم ليباز. يجب عدم تجاهل هذه العلاقة عند تحضير مستحلبات الركيزة لقياس نشاط الإنزيم.

اقترح نموذج لإنزيم ليباز بنكرياس ليعبر عن نشاط الإنزيم على السطح البينـــي لمستحلب زيت/ماء (الشكل 17.3)، حيث يرتبط رأس الليباز الكاره للماء إلى قطيرة الزيت عبر تآثرات كارهة للماء، في حين أن الموقع الفعّال في الإنزيم يتراصف ويرتبط مع جزيء الركيزة. يشبه الموقع الفعال لهذا الإنزيم ذلك الموجود في إنزيم سيرين بروتيناز. ويتم شطر الرابطة الاسترية عبر اكتناف ثمالات سيرين، هيستيدين واسبارتيك في الإنزيم بآلية مشابهة لما يحدث في كيموتربسين (قارن 5.2.4.2). أما التباين بين الليباز البنكرياسي وبروتيناز السيرين فهو يكمن أيضاً في الموقع الفعّال؛ ففي الليباز ثمالة سيرين في الموقع الفعال تعطي الصفة الكارهة للماء عند الاتصال مع الركيزة الشحمية وتؤدي إلى اصطفاف الإنزيم مع موقعه الفعّال.



الشكل 17.3: نموذج افتراضي لعمل ليباز بنكرياسي على السطح البيئي لمستحلب زيت/ماء.

تُسرِّع أيونات الكالسيوم التفاعلات التـــي يحفزها الليباز لارتباط الكالسيوم بالحموض الدهنية المنطلقة وترسبها على هيئة أملاح الكالسيوم غير ذوابة.

تتقارب خواص ليباز الحليب تماماً مع خصائص الليباز البنكرياسي.

يغلب على ليبازات الأحياء الدقيقة صفة الثبات الحراري الشديد، ويلاحظ ذلك من المثال الوارد عن ليباز الزائفة المتألقة *Pseudomonas fluorescence* في الجدول 23.3، ومثل هذه الليبازات لا يتعطل نشاطها بالبسترة أو المعالجة الحرارية الفائقة ولا في عمليات التجفيف، أي إنتاج الحليب المجفف. ولذلك تكون هذه الليبازات سبباً في تناقص جودة هذه المنتجات خلال التخزين.

وقد تم تحري نشاط ليباز من منشأ ميكروبـــي تقوم بحلمهة الحموض الدهنية عندما تملك فقط رابطة مضاعفة في وضعية مقرون في الموقع 9 (الجدول 22.3). ولذا يمكن استعمالها لتوضيح بنية ثلاثي أسيل غليسيرول. وُضِّحَ استعمال الليبازات في تصنيع الأغذية في الفقرة 14.2.2.7.2.

الجدول 23.3: التعطيل الحراري لإنزيم الليباز من الزائفة المتألقة *Pseudomonas fluorescence* المذاب في حليب مقشود.

درجة الحرارة المئوية	قيمة D (دقيقة)[a]
100	23.5
120	7.3
140	2.0
160	0.7

[a] الزمن اللازم لخفض 90% من النشاط الإنزيمي (قارن 1.4.5.2).

يقاس نشاط الليباز بطريقة حساسة جداً باستخدام ركيزة مفلورة ملونة، مثل استرات 4- ميتيل أمبيليفيريل الحمض الدهنـــي. لا يمكن التنبؤ بمدى ثبات الأغذية المخزنة استناداً إلى قياسات التحلل الدهنـــي فقط. تعطى أهمية خاصة وأساسية إلى التخصص النوعي لركيزة الليبازات، التـــي تتسع الاختلافات فيها، كما يبينها الجدول 22.3، لتأثيرها في جودة النكهة.

ولذا يزداد تركيز أفراد الحموض الدهنية بكميات مختلفة، حتـــى لو كان نشاط الليباز مقاساً مع وجود ركيزة معيارية، ونضيف أن نكهة وطعم قيم عتبة الحموض الدهنية تختلف بشدة، كما هي واضحة في الجداول 3.3-5.3، مما يدعو إلى القول إن تأثير الليباز على النكهة متغاير جداً. وعلى ما تقدم لا يمكن التنبؤ مباشرة من قياسات نشاط الليباز بالزمن الذي تغدو فيه مسحة الزنخ واضحة ويمكن الحصول على معلومات دقيقة عن التغيرات التـــي يتوقع حدوثها بتعيين الحموض الدهنية بالكروماتوغرافيا الغازية. يوضح الجدول 24.3 تغيرات تراكيز الحموض الدهنية الحرة في زبدة القشدة الحلوة مع ما يرافقها من نكهة زَنِخَة.

الجدول 24.3 الحموض الدهنية الحرة في عينات زبدة متفاوتة الجودة (قشدة حلوة).

الحمض الدهنـــي	الزبدة				
	A (ملغ/كغ)	B	C	D	E
4:0	0	5	38	78	119
6:0	0	4	28	25	46
8:0	8	22	51	51	86
10:0	38	58	104	136	229
12:0	78	59	142	137	231
14:0	19.3	152	283	170	477
النكهة[a]	2.3	2.8	3.0	4.6	5.4

[a] التصنيف: 2= غير زنخ، 3 = قليل الزنخ، 4 = زنخ، 5 = شديد الزنخ.

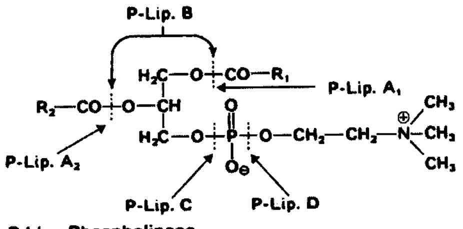
2.1.7.3 هيدرولازات الشحوم القطبية Polar-Lipid Hydrolases

يشار إلى هذه الإنزيمات بأسماء فوسفوليبازات، ليزوفوسفوليبازات أو غلايكوليبيدهيدرولازات، اعتماداً على نوع الركيزة.

1.2.1.7.3 فوسفوليبازات Phospholipases

فوسفوليباز A_1. يوجد هذا الإنزيم مع فوسفوليباز A_2 في كثير من الثدييات والبكتريا. ويقوم بشطر نَوْعِي للروابط الاسترية لثانـــي أسيل فوسفاتيديلات (المعادلة 53.3) sn-1.

فوسفوليباز A_2. إنزيمات لها خاصية نوعية بالموقع sn-2، وعزلت من سم الحية والنحل، شديدة الثبات، تنشط بأيونات Ca^{2+}، وتعد من ضمن أصغر جزيئات الإنزيمات (وزنها الجزيئي نحو 14000).



(53.3)

فوسفوليباز B. إن وجود هذا الإنزيم، الذي يحلمه مجموعتـــي الأسيل في ثنائي أسيل فوسفاتيد في خطوة واحدة، هو محل اختلاف، يضاف إلى ذلك أنه لم يعزل في شكل نقي خلاف إنزيمات من النموذج A_1، A_2، C و D التـــي عزلت نقية. ويوجد هذا الإنزيم، فوسفوليباز B، بوفره في الشعير المنبت. ولكن يظهر أن الصفة النوعية β فيه ذات نشاط ثانوي لأنه يحلمه ثمالة الأسيل في ليزولسيتين بسرعة أكبر من السرعة التـــي يعمل عليها على حلمهة ثمالة الأسيل في ليسيتين.

فوسفوليباز C. يقوم بحلمة الليسيتين إلى 2,1-ثنائي أسيل غليسيريد وفوسفاريل كولين. وجد الإنزيم في سم الحية والبكتريا.

فوسفوليباز D. يشطر هذا الإنزيم مجموعة الكولين بوجود الماء أو بوجود كحول، مثل الميتانول، وايثانول أو غليسيرول، معطياً حمض فوسفاتيديل حراً أو مؤستراً، مثال:

Phosphatidylcholine + ROH
→ Phosphatidyl-OR + Choline
(54.3) R : H, CH_3, CH_2, CH_2 (OH) – CH (OH) – CH_2

لا يستطيع فوسفاليباز D شطر فوسفاتيديل اينوسيتول، وقد وجد في الحبوب كالقمح والشيلم وفي البقول، وقد عزل ونقي من الفول السوداني.

ليزوفوسفوليبازات. تقوم هذه الإنزيمات فقط بحلمهة ليزفوسفوتيدات، وهي منتشرة في النسج الحيوانية والبكتريا. منها إنزيمات تفضل شطر 1-أسيل فوسفاتيدات وأخرى تفضل 2-أسيل فوسفاتيدات، ونوع ثالث لا يفرق أبداً بين نوعي ليزوفوسفاتيل.

2.2.1.7.3 غلايكوليبيد هيدرولازات Glycolipid Hydrolases

إن الإنزيمات التي تشطر ثمالات الأسيل العائدة إلى ثنائي غالاكتوزيل-ثنائي أسيل غليسيريد، هي متوضعة في النباتات الخضراء. أجريت دراسة لمعرفة الصفة النوعية لركيزة هيدرولاز من البطاطا (الجدول 25.3) وبينت أن هذا النبات يحوي إنزيمات قادرة على حلمهة الشحوم القطبية بصورة عامة، وأن الإنزيم الآتي من البطاطا يفضل شطر ثمالة الأسيل من أحادي أسيل غليسيرول وليزوليسيتين، ولا يؤثر في ثلاثي أسيل غليسيرولات مثل ثلاثي أولين.

الجدول 25.3: أسيل هيدرولاز البطاطا النقي: النوعية الركازة

الركيزة	النشاط النسبي (%)	الركيزة	النشاط النسبي (%)
أحادي أولين	100	ليسيتين	13
ثنائي أولين	21	أحادي غالاكتوزيل	
ثلاثي أولين	0.2	ثنائي أسيل غليسيرول	31
ميتيل أوليات	28	ثنائي غالاكتوزيل	
ليزوايستين	72	ثنائي أسيل غليسيرول	17

2.7.3 فوق أكسدة شحوم الأسيل غير المشبعة Peroxidation of Unsaturated Acyl Lipids

تتصف مكونات شحوم الأسيل، مثل حموض أولييك، لينولييك، لينولينيك باحتوائها واحدة أو أكثر من مجموعات الأليل ضمن جزيء الحمض الدهني (قارن الجدول 7.3)، لذلك فهي جاهزة للأكسدة إلى هيدرو بيروكسيدات، التي تخضع بعدها إلى تفاعل تدرك تعطى بموجبه عدداً كبيراً من المركبات. ولذلك لا تعد شحوم الأسيل غير المشبعة، تحت ظروف تخزين الطعام العادية، مكونات أغذية ثابتة.

يجب تمييز *الأكسدة التلقائية* عن التحفيز الذي تقوم به *ليبو أوكسيجيناز* في العملية المسماة *بيروكسيدية* (فوق أكسدة الشحوم، فكلا العمليتين تعطيان هيدرو بيروكسيدات، ولكن الثانية تتم بوجود الإنزيم.

تزود فوق الأكسدة الشحوم بالعديد من المركبات الطيارة والمركبات غير الطيارة، ولبعض هذه المركبات الطيارة رائحة استثنائية، لذلك يمكن كشف حدوث فوق الأكسدة الشحوم في الأغذية حتى لو وجدت ليبدات الأسيل غير المشبعة بكميات صغرى، أو في الغذاء الذي تعرض فيه جزء بسيط من الشحم إلى الأكسدة.

غالباً ما يتم تقويم التغيرات الحادثة في رائحة الأغذية من قبل المستهلكين بصورة موضوعية، مثل تمييز نكهة الزنخ،

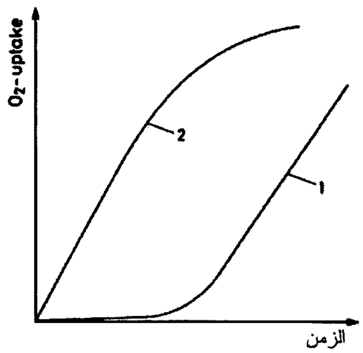
والسمك، المعدنـــي، أو تشبه الورق المقوى، أو نكهة قديمة غير محددة. وعلينا في الناحية الأخرى أن لا نهمل الحقيقة أن بعض المركبات الطيارة، بمستوى أقل من قيم عتبتها التـــي تعطي رائحة كريهة، تساهمُ في النكهة اللذيذة لكثير من الفاكهة والخضار وعلينا أن لا نهمل أنها تتمم الرائحة لكثير من الأغذية المحتوية زيتاً أو دهناً.

1.2.7.3 الأكسدة التلقائية Autoxidation

إن الأكسدة التلقائية عملية معقدة وفيها يتداخل عدد كبير من التفاعلات المتوسطة مع بعضها البعض. وتُقلّد الأكسدة التلقائية في الأغذية عادة بدراسة نظم منمذجة يتم فيها متابعة تغيرات أحد الحموض الدهنية غير المشبعة أو أحد منتجات الأكسدة المتوسطة بوجود الأكسجين وفي ظروف مضبوطة تجريبياً.

أظهرت الدراسات التـــي جرت على نظم منمذجة أن معدل سرعة الأكسدة التلقائية يتأثر بتركيب الحموض الدهنية، درجة عدم الإشباع، وجود نشاط لمضادات الأكسدة أو طلائعها، وضغط الأوكسجين الجزئي وطبيعة السطح المعرض للأكسجين وظروف التخزين (درجة الحرارة، التعرض للضوء، محتوى الرطوبة... الخ) للدهن أو الزيت الموجود في الغذاء. ويؤثر موقع وجود الرابطة غير المشبعة في الحمض الدهنـــي في ثلاثي أسيل غليسيريد على معدل سرعة الأكسدة التلقائية. فثلاثيات الغليسيريد التـــي تحوي حمضاً دهنياً لامشبعاً في الموقع 1 أو 3 تتأكسد بسرعة أكبر من ثلاثيات الغليسيريد التـــي تحوي حمضاً دهنياً لا مشبعاً في الموقع 2 لأنه أفضل حماية.

يعطى الشكل 18.3 استهلاك الاكسجين لحمض دهنـــي غير مشبع مع الزمن. وتساعد دراسة هذا الشكل على فهم الخطوات الأولية في الأكسدة الذاتية وتدل الحالة الأولى (1) على ما يحدث في الطعام: حيث لا يكشف عن النواتج الأولية للأكسدة إلا بعد مرور فترة من الزمن على التخزين، وتسمى هذه *بفترة التحريض*، وهي نموذجية لعملية أكسدة تلقائية محددة، وعند انتهائها ترتفع بشدة سرعة تفاعل الأكسدة. وفي الحالة التـــي يوجد فيها تراكيز عالية من المواد التـــي تشجع على الأكسدة في الأغذية ففي هذه الحالة يمكن أن لا توجد فترة التحريض، كما في الحالة 2 في الشكل 18.3-2.



الشكل 18.3: الأكسدة التلقائية لشحوم الأسيل غير المشبعة. تركيز المواد المشجعة على الأكسدة: 1: قليل 2: مرتفع.

1.1.2.7.3 الخطوات الأساسية في الأكسدة التلقائية Fundamental Steps of Autoxidation

يعتمد طول فترة التحريض ومعدل سرعة الأكسدة، ضمن أمور أخرى، على تركيب الحموض الدهنية للشحوم (الجدول 26.3)، حيث تتناقص فترة التحريض وتزداد سرعة الأكسدة مع زيادة عدد مجموعات الأليل. يمكن شرح الظاهرتين، فترة التحريض وزيادة سرعة الأكسدة، لسلسلة من الحموض، أوليك، لينولييك، لينولينيك، كما يلي: تستمر الأكسدة بآلية تفاعل سلسلي جذري، وتتشكل جذور ثابتة تستطيع أن تجرد ذرات الهيدروجين من مجموعات الميتيلين النشطة في المركب

الأوليفينـــي. وعلى أساس هذا الافتراض. بالإضافة إلى الحقيقة أن سرعة الأكسدة تخضع لقوى لوغاريتمية، اقترح *Farmer* وآخرون (1942) و*Bolland* (1949) آلية للأكسدة التلقائية للمركبات الأوليفية وبالتالي للحموض الدهنية غير المشبعة. ولهذه الآلية عدد من الخطوات الأساسية التـــي يبنيها الشكل 19.3. فعملية الأكسدة في الأساس هي تفاعل سلسلي محرض بالجذور ويقسم إلى خطوات الابتداء، الانتشار، والتشعب والانتهاء. وتستهل الأكسدة التلقائية بجذور حرة غالباً مجهولة الأصل.

الجدول 26.3: فترة التحريض ومعدل سرعة الأكسدة النسبـــي للحموض الدهنية في الدرجة 25°م.

الحمض الدهنـــي	عدد مجموعات الأليل	فترة التحريض (ساعة)	سرعة الأكسدة (نسبـــي)
18:0	0		1
18:1 (9)	1	82	100
18:2 (9,12)	2	19	1200
18:3 (9,12,15)	3	1.34	2500

تشير قياسات وحسابات ثوابت معدل سرعة التفاعل للخطوات المتعددة للتفاعل السلسلي للجذور أن ثبات جذور بيروكسي الحرة (ROO•)، يؤدي إلى تحديد كامل العملية ومنها تحول الجذور الحرة إلى أحادي جزيئات هيدروبيروكسيد (ROOH). يتم تفاعل الأكسدة عبر تجريد ذرة الهيدروجين من جزيء الحمض الدهنـــي، الخطوة 2 في RS2 التفاعل 19.3. يكون تجريد الهيدروجين في أخفض قيمة له وبالتالي الخطوة المحددة لسرعة التفاعل وهي تشكيل الجذر (R•). تتسرع فوق الأكسدة الحموض الدهنية غير المشبعة آلياً بالجذور التـــي يولدها تدرك الهيدروبيروكسيدات بوساطة آلية تفاعل أحادي الجزيء (RS-4 في الشكل 19.3). ويتعزز هذا التفاعل بأيونات المعادن الثقيلة أو الجزيئات التـــي تحوي الهيم (قارن 7.1.2.7.3). ويعد تدرك هيدروبيروكسيدات نقطة البداية لتشكيل منتجات طيارة (قارن 9.1.2.7.3).

الابتداء: تشكل جذور بيروكسي ($RO_2^{\bullet}$)، ألكوكسي ($RO^{\bullet}$)، ألكيل ($R^{\bullet}$)،

انتشار السلسلة

(1) $R^{\bullet} + O_2 \longrightarrow RO_2^{\bullet}$ k_1: $10^{9}\,l\,mol^{-1}\,s^{-1}$

(2) $RO_2^{\bullet} + RH \longrightarrow ROOH + R^{\bullet}$ k_2: $10-80\,l\,mol^{-1}\,s^{-1}$

(3) $RO^{\bullet} + RH \longrightarrow ROH + R^{\bullet}$

تشعب السلسلة

(4) $ROOH \longrightarrow RO^{\bullet} + {}^{\bullet}OH$

(5) $2\,ROOH \longrightarrow RO_2^{\bullet} + RO^{\bullet} + H_2O$

انتهاء السلسلة

(6) $2\,R^{\bullet} \longrightarrow$
(7) $R^{\bullet} + RO_2^{\bullet} \longrightarrow$
(8) $2\,RO_2^{\bullet} \longrightarrow$
} Stable products

الشكل 19.3: الخطوات الأساسية للأكسدة التلقائية في الأوليفينات.

وبعد فترة، يصل تركيز هيدروبيروكسيد إلى مستوى يبدأ عندها بتوليد الجذور الحرة بآلية تدرك ثنائي الجزيء (RS-5، الشكل 19.3). يعد التفاعل RS-5 ناشراً للحرارة، وهو على عكس تفاعل تدرك هيدروبيروكسيد بآلية أحادية الجزيء الذي

يعد ماصاً للحرارة (RS-4، الشكل 19.3)، ويحتاج تقريباً إلى 150 كيلوجول/مول. في معظم الأغذية لا يوجد لتفاعل RS-5 صلة وثيقة بما أن أكسدة الدهن (زيت) تجعل الطعام غير مستساغ قبل فترة كافية لأن يصل فيه الهيدروبيروكسيد إلى المستوى الملائم اللازم لحدوث التفاعل RS-5. إن التفاعل RS-4 وRS-5 (الشكل 19.3) هما تفاعلا التشعب الخاصان بسلسلة الجذور الحرة.

يقوم جذر واحد، في درجة حرارة الغرفة، بالبدء في تشكيل 100 جزيء هيدروبيروكسيد قبل حدوث نهاية تفاعل التسلسلي. ففي وجود الهواء (ضغط الأكسجين الجزئي > 130 ملي بار) تتحول جميع جذور الألكيل إلى جذور بيروكسي من خلال التفاعل السلسلي السريع I (RS-1 في الشكل 19.3). ويحدث انتهاء تفاعل التسلسلي عبر تصادم جذري بيروكسي (RS-8 في الشكل 19.3).

ويلعبُ تفاعلا الانتهاء RS-6 وRS-7 في الشكل 19.3 دوراً عندما يتناقص مستوى الأكسجين، مثل الجزء الداخلي من دهن الغذاء.

إن الفرضية التـــي قدمت في الشكل 19.3، صادقة فقط في طور الابتداء الأكسدة التلقائية. وتغدو هذه العملية أقل وضوحاً مع تقدم زمن التفاعل لأنه بالإضافة إلى إنتاج هيدروبيروكسيدات تظهر منتجات ثانوية تتأكسد تلقائياً إلى منتجات ثالثية. ويبدو أن المرحلة التـــي تبدأ فيها عملية الأكسدة صعبة المتابعة تعتمد على مدى ثبات المنتجات الأولية. ومن المفيد هنا المقارنة بين الفروق في بنيات أحادي هيدروكسي بيروكسيدات المشتقة من حمض لينولييك ولينولينيك.

2.1.2.7.3 أحادي هيدروبيروكسيدات Monohydroperoxides

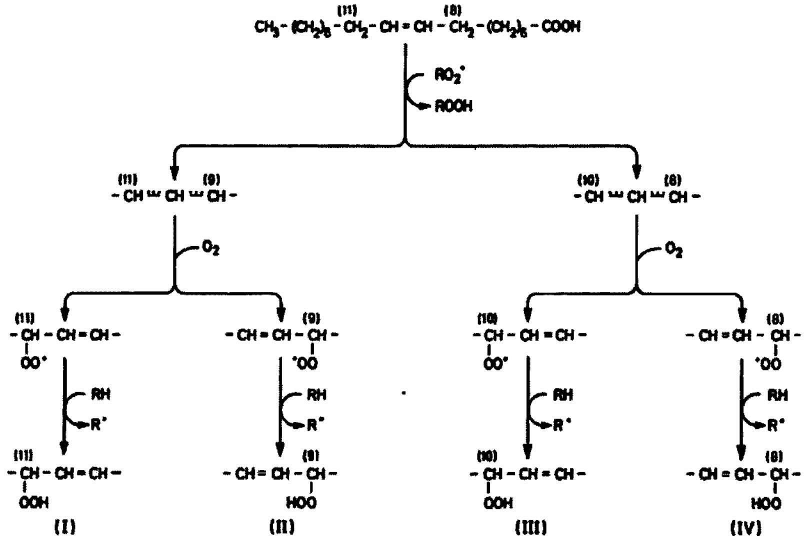
يتفاعل جذر بيروكسي المتشكل في التفاعل RS-1 (الشكل 19.3) ببطء وبالتالي لا يجرد إلا أكثر ذرات الهيدروجين ضعفاً من جزيء الدهن. وهو في ذلك يختلف في هذه الخاصية عن جذري هيدروكسي ($HO^•$) وألكوكسي ($RO^•$) النشيطين (قارن 8.1.2.7.3). يكون للتفاعل RS-2 في الشكل 19.3 معدل سرعة تفاعل كبيرة فقط في الحالة التـــي تكون فيها طاقة تجريد الهيدروجين أقل تماماً من الطاقة المتحررة من ارتباط H إلى O خلال تشكيل مجموعات هيدروبيروكسيد (نحو من 376 كيلوجول/مول).

الجدول 27.3: الطاقة المحتاجة لتجريد ذرة هيدروجين

	D_{R-H}, (kJ/mole)
H–CH_2–	422
CH_3–CH(H)–	410
–CH(H)–CH=CH–	322
–CH=CH–CH(H)–CH–	272

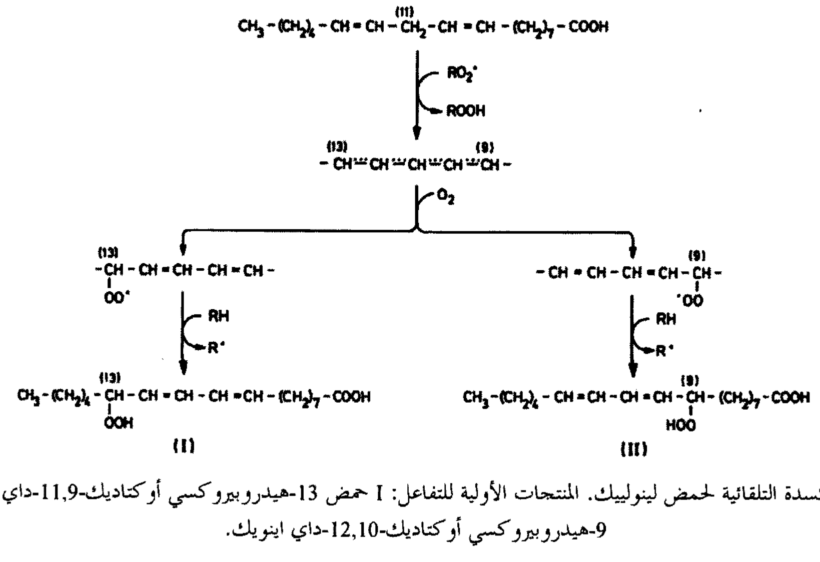
يحوي الجدول 27.3 مدخول الطاقة اللازمة لتجريد الهيدروجين من قطع من سلسلة الهيدروجين أو من المجموعات الموجودة في الحموض الدهنية. يجرد جذر بيروكسي الهيدروجين بسهولة أكبر من مجموعة الميتيلين في جملة 4,1-بنتادايين منها في مجموعة ألليل وحيدة. وفي الحالة السابقة فإن جذر 4,1-دايين المتولد يثبت بقوة بالطنين، مثلاً بالالكترونات المزالة من موقعها فوق 5 ذرات كربون. وتفيدنا مثل هذه الشروح في توضيح الفروق في سرعات الأكسدة التلقائية للحموض الدهنية غير المشبعة وترينا

لماذا في درجة حرارة الغرفة تُهاجم الحموض الدهنية غير المشبعة بصورة انتقائية بجذور بيروكسي في حين تبقى الحموض الدهنية المشبعة ثابتة.



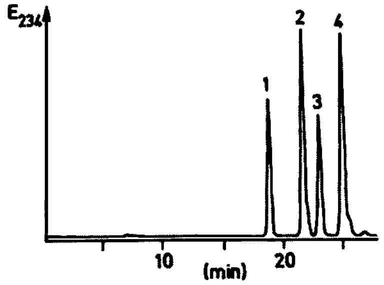
الشكل 20.3: الأكسدة التلقائية لحمض أولييك: منتجات التفاعل الأولية: I حمض 11-هيدروبيروكسي أوكتاديك-9-اينويك؛ II 9-حمض هيدرو بيروكسي اوكتاديك-10-اينويك؛ III حمض 10-هيدروبيروكسي أوكتاديك-8-اينويك، IV حمض 8-هيدروبيروكسي اوكتاديك-9-اينويك.

إن خطوات التفاعل العام الواردة في الشكل 19.3 مصدوقة مع جميع الحموض الدهنية غير المشبعة. وفي حالة حمض أولييك يحدث تجريد ذرات الهيدروجين من مجموعة الميتيلين المجاورة للرابطة المضاعفة، أي في الموقع 8 و11 (الشكل 20.3) وهذا ما يؤدي إلى إعطاء أربع هيدروبيروكسيدات. وقد تم في الحقيقة عزلها جميعاً وتمييزها كمنتجات للأكسدة التلقائية لحمض أولييك. يتأثر تمايؤ الرابط المضاعف الجديد للهيدروبيروكسيدات بدرجة الحرارة، ففي درجة حرارة الغرفة يتكون 33% من الشكل المقرون و67% من الشكل المفروق الأكثر ثباتاً.



الشكل 21.3: الأكسدة التلقائية لحمض لينولييك. المنتجات الأولية للتفاعل: I حمض 13-هيدروبيروكسي أوكتاديك-11,9-داي اينويك، II حمض 9-هيدروبيروكسي أوكتاديك-12,10-داي اينويك.

تُحفز أكسدة مجموعة الميتيلين في الموقع 11 من حمض لينولييك خاصة بالرابطتين المضاعفتين المجاورتين. وهذا هو الموقع الأولي لتجريد ذرة هيدروجين (الشكل 21.3). يتثبت جذر بنتادايانيل المتولد عبر تشكيل هيدروبيروكسيد في الموقع 9 والموقع 13، حيث تحتفظ كل منها بجملة دايين مقرونة. وتملك هذه البيروكسيدات امتصاصاً أعظمياً في المجال فوق البنفسجي في الموجة 235 نانومتر، وتفصل بـــ HPLC كميتيل أستر، أما مباشرة أو بعد إرجاعها إلى هيدروكسي دايين (الشكل 22.3).



الشكل22.3: الأكسدة التلقائية للاسترالميتيلي لحمض لينولييك. يعطي تحليل المنتجات الأولية بعد إرجاع مجموعة هيدروبيروكسي بـــ HPLC الآتـــي: 1 الأستر الميتيلي لحمض 13-هيدروكسي- مقرون-9، مفروق-11-أوكتاديك داي اينويك، 2 الاستر المينيلي لحمض 13-هيدروكسي مفروق-9، -11أوكتاديك داي اينويك، 3 الاستر الميتيلي لحمض 9-هيدروكسي-مفروق-11-أوكتاديكاداتي اينويك، 4 الاستر الميتيلي لحمض-9 هيدروكسي - مفروق-10، مفروق-12-أوكتاديك اينويك.

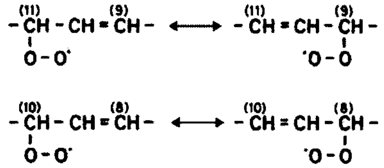
إن مجموعات مونو ألليل في حمض لينولييك (الموقع 8 و14 في الجزيء) مع مجموعة ثنائي - ألليل (الموقع 11) تتفاعل بقلة وتعطى أربعة من هيدروبيروكسيدات (8-، 10-، 12- وHOO-14)، ويمتلك كل مصاوغ منها رابطتين مضاعفتين معزولتين. وتبلغ نسبة هذه المركبات القليلة من أحاديات هيدروبيروكسيدات نحو 4% من المجموع الكلي (الجدول 28.3).

الجدول 28.3 مونوهيدروبيروكسيدات المتشكلة بالأكسدة التلقائية ($^3O_2$) والأكسدة الضوئية ($^1O_2$) للحموض الدهنية غير المشبعة

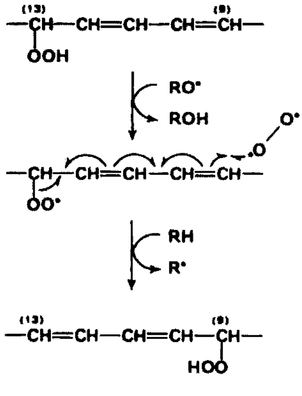
الحمض الدهنـــي	الموقع في مونوهيدروبيروكسيدات: مجموعة HOO	الرابطة المزدوجة	النسبة المئوية: $^3O_2$	$^1O_2$
حمض أولييك	8	9	27	–
	9	10	23	48
	10	8	23	52
	11	9	27	–
حمض لينولييك	8	9.12	1.5	–
	9	10.12	46.5	32
	10	8.12	0.5	17
	12	9.13	0.5	17
	13	9.11	49.5	34
	14	9.12	1.5	–
حمض لينولينيك	9	10,12,15	31	23
	10	8,12,15	–	13
	12	9,13,15	11	12
	13	9,11,15	12	14
	15	9,12,16	–	13
	16	9,12,14	46	25

تعطى الأكسدة التلقائية لحمض لينولينيك أربعة من مونوهيدروبيروكسيدات (الجدول 28.3). يسهل تشكيل

مونوهيدروبيروكسيدات بتجريد الهيدروجين من مجموعة ثنائي – ألليل في الموقع 11 و14، وينتج جذران من بنتاداين يشبتان بشكل مشابه لأكسدة حمض لينولييك (الشكل 21.3)، فكل جذر يقابل جزأين من مونو هيدروبيروكسيد، ورغم ذلك لا تتشكل المصاوغات الأربعة بنسب مولية متساوية، حيث يسود 9- و16- من المصاوغات (الجدول 28.3). وهنا أيضاً يعتمد التهايؤ للروابط المضاعفة المقرونة على ظروف التفاعل. ينتج هيدروبيروكسيدات المقرونة بصورة أساسية في درجة حرارة >40°م. يوجد تنافس بين تحول جذور بيروكسي إلى مونوهيدروبيروكسيد والتفاعلات التـــي تتضمن تشدف β والتحلق. تتعرض جذور ألليل بيروكسي إلى تشدف β، والذي ينتج، بعد ضم جزيء أوكسجين جديد، مكوناً مصاوغاً موضعياً لجذور بيروكسي، أي حدوث اعادة ترتيب لجذر بيروكسي لحمض أولييك.

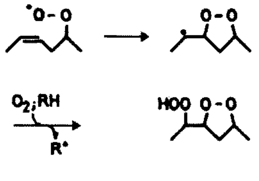

(55.3)

يمكن للهيدوبيروكسيدات أن يجري عليها تصاوغ بمسارات لتفاعلات مماثلة، فعندما تتفاعل مع الجذور الحرة (مجموعة OOH- مجردة من H) أو مع الأيونات المعدنية الثقيلة (قارن مع التفاعل 64.3) تتحول ثانية إلى جذور بيروكسي. وهكذا فإن 13-هيدروبيروكسيد لحمض لينولييك يتصاوغ إلى المصاوغ 9 والعكس صحيح.


(56.3)

3.1.2.7.3 هيدروبيروكسيد – ابـــي ديوكسيدات (فوق ثنائي الأكسيد) Hydroperoxide-Epidioxides

تميلُ جذورُ البيروكسي التـــي تحوي روابط مضاعفة معزولة في الموقع β، γ إلى تفاعلات حلقنة منافسةً التفاعلات التـــي تقود إلى تشكيل مونوهيدروبيروكسيدات. وينتج من ذلك هيدروبيروكسيد – ابـــي ديوكسيد خلال ضم جزيء أكسجين ثانٍ وتجريد ذرة هيدروجين.


(57.3)

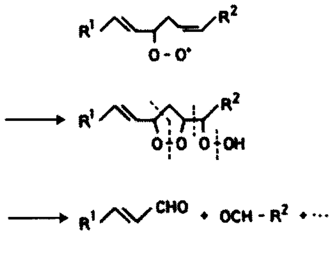
تنتج جذور بيروكسي ذات روابط مضاعفة β، γكمنتجات متوسطة بعد الأكسدة التلقائية والأكسدة الضوئية (التفاعل مع O_2 منفرد) للحموض الدهنية غير المشبعة التـــي تملك رابطتين مضاعفتين أو أكثر.

وللأسباب السابقة تشكل جذور ابيوكسي في الموقع 10 و12، التـــي يحصل عليها من حمض لينولييك هيدروبيروكسي –

ابـــي ديوكسيدات. وهذه الجذور ما هي إلا منتجات ضئيلة الكمية في الأكسدة التلقائية، ولكنها تتولد في الأكسدة الضوئية كمنتجات متوسطة بمردود يشبه إنتاج جذور 9 و13 بيروكسي، ولا تخضع إلى التحليق. يؤدي تشكيل الحلقة بجذور 10 و12 بيروكسي إلى تناقص تشكيل مونوهيدروبيروكسيدات المقابلة (الجدول 28.3، التفاعل $^{1}O_2$).

من ضمن جذور بيروكسي لحمض لينولينيك التـــي تتشكل بالأكسدة التلقائية، توجد جملة رابطة مضاعفة معزولة β وγ فقط في المتصاوغين 12 و13، ولا توجد في المتصاوغين 9 و16. ويؤدي ميل جذور بيروكسي 12 و13 لحمض لينولينيك إلى تشكيل هيدروبيروكسي – ابـــي ديوكسيدات إلى الإقلال من تشكيل مونوهيدروبيروكسيد المقابل للمصاوغات، كما رُفِضَ تشكيلها للمصاوغات 9 و16 (الجدول 28.3).

تتفاعل جذور بيروكسي بسرعة مع مضادات الأكسدة التـــي يمكن أن توجد لإعطاء مونوهيدروبيروكسيد (قارن 1.3.7.3). وهكذا نرى أن مضادات الأكسدة تثبط التشدف في الموقع β وحلقنة جذر بيروكسي بالإضافة طبعاً إلى تفاعل السلسلة. يحدث التشدف عندما تتعرض هيدروبيروكسيدات-ابـــي ديوكسيد للحرارة مؤدية إلى تشكيل الديهيدات وحموض ألدهيدية، وكمثال، يتشكل هيدروبيروكسيد- ابـــي ديوكسيد الآتـــي من جذر بيروكسي 12 لحمض لينولييك كما في المعادلة 58.3.



(58.3) R^1: $CH_3-(CH_2)_3$; R^2: $(CH_2)_7-COOH$

يمكن لجذور بيروكسي الناتجة من حموض دهنية فيها ثلاث أو أكثر من الروابط المضاعفة أن تشكل اندوبيروكسيدات ثنائية الحلقة ذات جذر ابـــي ديوكسيد كمركب وسيط، وهذا ما يعبر عنه التفاعل 74.3.

4.1.2.7.3 ابتداء التفاعل السلسلي الجذري Initiation of a Radical Chain Reaction

ينتج عن الأكسدة التلقائية لشحوم الأسيل غير المشبعة تدهور في جودة الغذاء لذا يجب القيام بجهد لخفض على الأقل سرعة عملية هذا التدهور. وفي الواقع يمكن القيام بإجراءات ملائمة فقط في الحالة التـــي يكون فيها من الممكن معرفة المزيد من التفاعلات الداخلة في فترة التحريض للأكسدة التلقائية، وكيف يمكن لهذه التفاعلات أن تشعل البدء بالأكسدة التلقائية. ففي السنوات العشر الأخيرة بينت الدراسات النموذجية وجود مجموعتين أساسيتين من التفاعلات تتدخل في بدء الأكسدة التلقائية.

إن المجموعة الأولى محصور عملها بتفاعلات الابتداء، والتـــي التغلب على حاجز الطاقة الذي يحتاجه تفاعل جزيء الأكسجين مع حمض لا مشبع. وأهمها الأكسدة الحساسة للضوء أي الأكسدة الضوئية التـــي تزود التفاعلات بأول هيدوبيروكسيدات، التـــي تتحول بدورها إلى جذور في المجموعة الثانية من التفاعلات، وتمارس فيها أيونات المعادن الثقيلة وبروتينات الهيم دوراً مشجعاً. ويمكن وضع بعض الإنزيمات التـــي تولد أنيونات سوبر أكسيد جذري في مكان وسط بين مجموعتـــي التفاعلات التـــي ذكرت لأن H_2O_2، على الأقل لوحده، ضروري كمادة تفاعل في تشكيل الجذور.

سوف تناقش المواضيع الآتية:

- الأكسدة الضوئية
- تأثير أيونات المعادن الثقيلة
- تحفيز الهيم
- الأكسجين المنشط الناتج من التفاعلات الإنزيمية

5.1.2.7.3 الأكسدة الضوئية Photooxidation

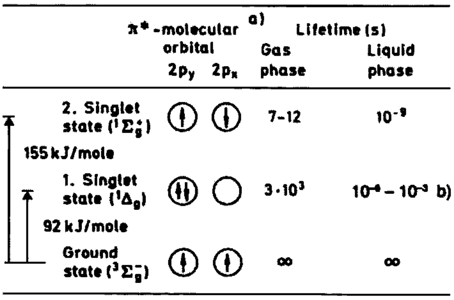
حتـــى نستطيع أن نفهم الأكسدة الضوئية ونفرقها عن الأكسدة التلقائية، يجب معرفة التوزع الإلكترونـــي الفراغي لمستويات الطاقة في المدارات الجزيئية للأكسجين. يوضح الشكل 23.3 مستويات الطاقة المخصص للمدارات وهي تقابل $^3\Sigma^-g$، $^1\Delta g$، $^1\Sigma^+g$.

يعبر عن تنويط المدارات الجزيئية لـــ O_2 بالشكل الآتـــي $(\sigma\ 2s)^2\ (\sigma^*\ 2s)^2\ (\sigma\ 2p)^2\ (\pi\ 2p)^4\ (\pi^*\ 2p)^2$.

يكون الأكسجين في الحالة الراكدة مكوناً ثلاثية ($^3O_2$). يشير المصطلح $(\pi^*\ 2p)^2$ إلى الكترونين غير متزاوجين (مفردين) في جزيء الأكسجين، وهما إلكترونان مضادان للربط في مدارات π المتوافرة $\pi^*\ 2p_y$، $\pi^*\ 2p_z$، ويشغلان هذه المدارات وحدهما. يملك العزم الزاوي للالكترونات غير المتزاوجة ثلاثة مكونات ومن هنا جاء اسم الثلاثية "triplet". وعندما تتزاوج الالكترونات لا يمكن تقسيم العزم الزاوي إلى مكوناته وهذا ما تمثله حالة الأحادية (singlet). وعندما يكون الأكسجين في الحالة الثلاثية يتفاعل بصورة أفضل مع الجذور، أي عندما يوجد في الجزيء إلكترون واحد غير مزدوج. وعلى العكس من ذلك، يمكن الوقاية من التفاعل المباشر لأكسجين الحالة الثلاثية مع الجزيئات التـــي يزدوج فيها جميع الكتروناتها، كما في حالة الحموض الدهنية، بوساطة حواجز العزل (spin). (حواجز العزل). ولهذا السبب فإن طاقة التفعيل لهذا التفاعل مرتفعة جداً.

$$RH + {}^3O_2 \rightarrow ROOH \qquad (59.3)$$

(146 – 273 كيلوجول/مول)، ولذلك لا يحدث هذا التفاعل بدون مساعدة ما. ينتقل الأكسجين من الحالة الراكدة إلى حالة حياتها قصيرة، الحالة الأحادية-1 ($^1O_2$) نتيجة أخذه طاقة 92 كيلوجول/مول (الشكل 23.3). ونتيجة ذلك، تتحول الإلكترونات غير المزدوجة السابقة إلى إلكترونات مزدوجة وتتوضع في مدار $\pi^*\ 2p_y$ مضاد للربط. والجزيء المتشكل له فعالية تشبه الأتيلين أو تشبه عامة تفاعلات الأوليفينات الخاصة بزوج الكتروناتها في π، مع كونها أكثر محبة للإلكترونات. وهكذا يهاجم أكسجين في حالته الأحادية-1، أوليك في الرابطة المضاعفة 9–10، مؤدياً إلى توليد زوج من أحادي هيدروبيروكسيد، المصاوغ-9 والمصاوغ-10 (الجدول 28.3). لا يلعب الأكسجين في الحالة الأحادية الثانية ($^1\Sigma^+g$)، الذي له حياة قصيرة جداً، دوراً في أكسدة الدهون والزيوت.



الشكل 23.3: التوزيع الإلكترونـــي الفراغي لجزئ الأكسجين.

[a] الإلكترونات في مدارات $2p_x$ و$2p_y$،

[b] يعتمد على المذيب، في الماء 2µs، في 20µs D2O في الميتانول 7µs.

لوحظ من زمن أن ثبات الزيوت والدهون المخزونة يتناقص بوجود الضوء. إذ يقدح الضوء الأكسدة التلقائية للشحوم. وتقوم كميات صغيرة من بعض المركبات بالعمل كمحسسات.

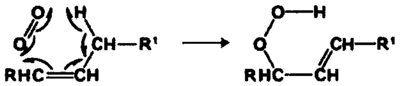
ميز *Schenk* و*Koch* (1960) نوعين من المحسسات. النوع الأول هي تلك المركبات التـــي ما إن تتنشط بالضوء حتـــى تتفاعل مباشرة مع الركيزة، مؤدية إلى توليد جذور للركيزة، تقوم بدورها بإشعال عملية الأكسدة التلقائية. أما النوع الثانـــي من المحسسات فيقوم بتنشيط أوكسجين الحالة الراكدة إلى أحادية $^1O_2$. يتنافس نوعا الأكسدة الضوئية مع بعضها، ويعتمد سيطرة أي تفاعل منهما على بنية الحساس وبنية وتركيز الركيزة المتاحة للأكسدة.

يوضح الجدول 28.3 أن تركيب المصاوغات الهيدروبيروكسيدية المشتقة من حمض غير مشبع بالأكسدة التلقائية ($^3O_2$) تختلف عن تلك التـــي يحصل عليها بالتفاعل مع $^1O_2$. تعزل المصاوغات بتحليل هيدروبيروكسيدات باستعمال الكروماتوغرافيا السائلة عالية الإنجاز، وهكذا يمكن التمييز بين نوعي الأكسدة الضوئية I وII. وقد وضحت مثل هذه الدراسات أن حسسات مثل الكلورفيل a وb وفيوفاتيين a وb والرايبوفلافين، الموجودة في الغذاء، تشجع الأكسدة من النوع الثانـــي لحمض أوليك ولينولييك.

لقد ذكر سابقاً أن النوع الثانـــي من المحسسات عندما تتنشط لا تتفاعل مع الركيزة وإنما تتفاعل مع الحالة الراكدة من الأكسجين الثلاثي بدفع الطاقة إليه مما يؤدي إلى تحوله إلى أكسجين الحالة الأحادية-1.

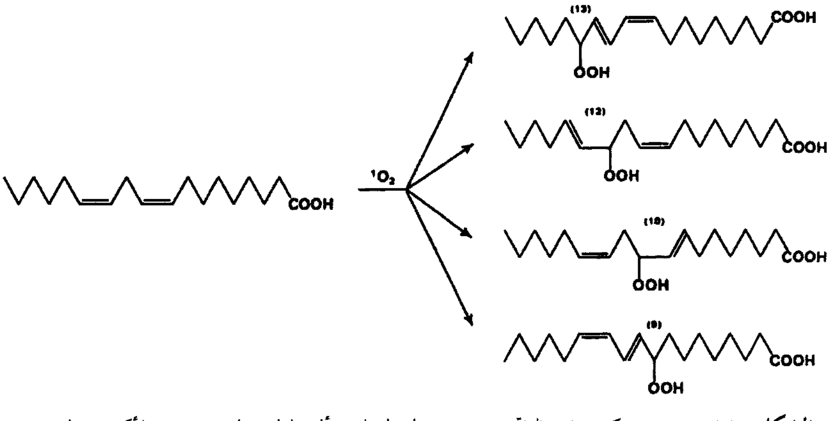
$$\text{Sen} \xrightarrow{h\nu} \text{Sen}^* \qquad (60.3)$$
$$\text{Sen}^* + O_2 \longrightarrow \text{Sen} + {}^1O_2$$

بدوره يتفاعل أكسجين الحالة الأحادية-1 ($^1O_2$) المتشكل الآن مباشرة مع الحمض الدهنـــي غير المشبع بآلية الإضافة الحلقية.



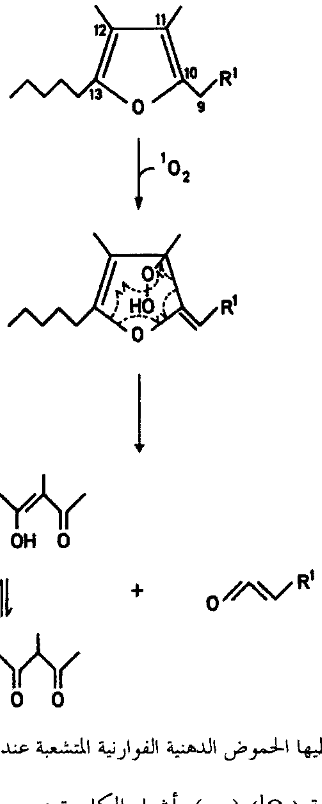
(61.3)

ربما يؤيد حدوث التفاعل بالآلية السابقة هو أن عدد هيدروبيروكسيدات المتكونة هو ضعف عدد الروابط المضاعفة المعزولة الموجودة في الحمض الدهنـــي الذي جرى عليه التفاعل. يتوضحُ هذا التفاعل بالشكل 24.3 مع أكسدة حمض لينولييك. ويُحصل بالإضافة إلى جزيئين هيدروبيروكسيد فيهما جملة دايين مقرونة ذكرت سابقاً (في الشكل 21.3) على جزيئين آخرين هيدروبيروكسيد فيهما روابط مضاعفة معزولة.



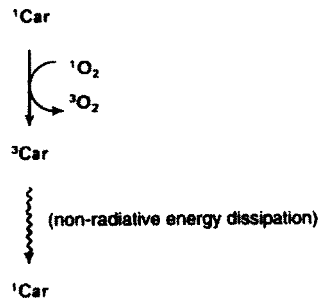
الشكل 24.3: هيدروبيروكسيدات الناتجة من حمض لينولينيك بتأثير الطراز الثانـــي من الأكسدة الضوئية.

تكشف الآلية التـــي يتم فيها التفاعل أن الروابط المضاعفة للحموض الدهنية غير المشبعة المحتوية أكثر من رابطة تسلك كأنها وحدات C = C معزولة بدلاً من كونها جملة 4,1-دايين. وبالتالي فإن الفرق في مسرعات التفاعل لحمض لينولييك وحمض أولييك مع اكسجين الحالة الأحادية هو نسبياً صغير. فقد كانت سرعة التفاعلات النمذجة للأكسدة الضوئية لحمض لينولييك أسرع بمعدل 2-3 مرات فقط. وهذا على خلاف مع الأكسدة التلقائية لحمض لينولييك التـــي حدثت بسرعة أعلى بمعدل 12 مرة (قارن 1.1.2.7.3). على أي حال، تتفاعل حموض فوران الدهنية (قارن 3.1.2.3) بسرعة أكبر مع $^{1}O_2$ من تفاعل حمض لينولييك أو لينولييك. وتكون بيروكسيد الداخلية الناتج الرئيسي للتفاعل. ويتشكل ثنائي أسيتيل، 3-ميتيل-4,2-نوناندیون (MND) ومركب 3,2-أوكتاديون. يساهم مركب MND في نكهة الشاي (قارن 8.5.2.21) ويساهم مع ثنائي أستيل بتغيرات النكهة لزيت الصويا المخزون (5.2.2.3.14). شُرح تشكل MND بحدوث التفاعلات الجانبية التـــي يريها الشكل 25.3، حيث تتأكسد أولاً مجموعة الأليل للكربون C-9 وC-11 إلى 11-هيدروبيروكسيد، يتبعه تشطر المركب الأخير في الموضع β مؤدياً إلى تشكل مجموعة كربونيل في C-11 مع جذر هيدروكسيل لا يلبث أن ينضم مع C-13 بعد عملية تحلل مثلي لحلقة الفوران. وينقسمُ الحمضُ الدهنـــي الفورانـــي إلى MND وإلى شديفة ذات تركيب غير معروف. هذا وتكون وعتبة نكهة MND في الماء منخفضة نوعاً (الجدول 32.3) حتـــى بمقارنتها مع أوكتاديون.



الشكل 25.3: التفاعلات الجانبية التـــي تعطيها الحموض الدهنية الفورانية المتشعبة عند تفاعلها مع الأكسجين الوحيد (R^1: $(CH_2)_7COOH$).

يتشبط تشكل أكسجين الحالة الأحادية ($^{1}O_2$) (car) بأشباه الكاروتين.



(62.3)

هذا الاستخماد الذي تقوم به أشباه الكروتين سريع جداً $k = 3 \times 10^{10}$ مول$^{-1}$ ثا$^{-1}$ ويُحوِّل من ($^1O_2$ إلى $^3O_2$). وتقوم أشباه الكروتين بمنع نقل الطاقة من الكلوروفيل في الحالة المثارة إلى $^3O_2$. ولذلك فإن أشباه الكروتين مركبات مناسبة تماماً لحماية الدهون (الزيوت) الموجودة في الأغذية من الأكسدة الضوئية من النوع II.

6.1.2.7.3 أيونات المعادن الثقيلة Heavy Metal Ions

تتدخل هذه الأيونات في المجموعة الثانية لتفاعلات الابتداء، أي، في تفكيك هيدروبيروكسيدات المتشكلة وتحولها إلى جذور تدفع إلى الأمام بدورها التفاعل السلسلي الجذري لعملية الأكسدة التلقائية. تحوي الدهون والزيوت دائماً على أثار من المعادن الثقيلة، تشكل عملية إزالتها كاملاً خطوة غير اقتصادية. وتنشأ الأيونات المعدنية وبخاصة Fe، Cu وCo من الآتـــي:

- الأغذية الخام. توجد آثار من أيونات المعادن في كثير من الإنزيمات والبروتينات التـــي ترتبط بالمعادن. وكمثال، أثناء الطحن والاستخلاص بالمذيبات تنفصل الروابط المعدنية وترتبط الأيونات الحرة إلى الحموض الدهنية.
- تأتـــي من معدات التصنيع والتداول. تذوب آثار من المعادن الثقيلة خلال عمليات تصنيع الزيوت (الدهون). ومثل هذه الآثار المعدنية غير فعّاله فيزيولوجياً ولكنها فعّاله *كمؤيدات للمؤكسدات*.
- من مواد التعبئة. يمكن أن تُلوثَ الأغذيةُ بأثارٍ من المعادن الثقيلة آتية من الرقائق المعدنية أو عبوات الصفيح أو ورق التغليف وتنتقل إلى طور الدهنـــي أو الزيتـــي.

يعتمد تركيز أيونات المعادن الثقيلة التـــي تؤدي إلى عدم ثبات مدة تخزين الغذاء على طبيعة الأيون المعدنـــي وعلى تركيب الدهون (الزيوت) من الحموض الدهنية. فزيوت الطعام من نمط حمض لينولييك، كزيت عباد الشمس وزيت جنين الذرة، يجب أن تحوي كمية أقل من 0.03 جزء بالمليون Fe و0.01 Cu حتـــى تحافظ على ثباتها. وتبلغ حدود التراكيز المقبولة 0.2 جزء بالمليون للنحاس و2 جزء بالمليون للحديد في الدهون الغنية بحمض أولييك أو/مع حمض ستياريك، كالزبدة.

تقوم أيونات المعادن الثقيلة بإشعال الأكسدة التلقائية لشحوم الأسيل غير المشبعة فقط عندما تحوي هيدروبيروكسيدات. وهذا يدل على أن وجود هيدروبيروكسيد هو متطلب أول لعمل الأيونات المعدنية، التـــي تؤدي إلى تفكيك مجموعة هيدروبيروكسيد إلى جذور حرة.

$$Me^{n\oplus} + ROOH \rightarrow Me^{(n+1)\oplus} + RO + OH^{\ominus} \qquad (63.3)$$

$$Re^{(n+1)\oplus} + ROOH \rightarrow RO_2 + H^{\oplus} + Me^{n\oplus} \qquad (64.3)$$

يعطي الجدول 29.3 ثوابت سرعة التفاعل لعملية تفكيك هيدروبيروكسيد حمض لينولييك، ويرى أن الحديد في مستوى الأكسدة الأدنـــى (Fe^{+2}) يعطي سرعة تفكك تعادل عشرة أضعاف من تلك التـــي يعطيها الحديد في حالة الأكسدة العليا (Fe^{+3}). ولذلك نجد أن التفاعل 63.3 يستمر أسرع من التفاعل 64.3 التـــي يتم فيه توليد حالة الأكسدة الأدنـــى للمعدن.

وعندها تشعل بداية الأكسدة التلقائية بالجذور الناتجة من هيدروبيروكسيدات.

تعتمد سرعات تفكك هيدروبيروكسيدات الموجودة في الماء على هيئة مستحلب على رقم pH (الجدول 29.3). تعمل أيونات Fe، Cu بأفضل نشاطاتها ضمن مجال pH بين 5.5-6.0. ولذلك فإن وجود حمض اسكوربيك، حتـــى آثار، يسرع التفكك، وهذا عائد، كما يبدو ظاهرياً، إلا أنه يحافظ على حالة الأكسدة الدنيا للأيونات المعدنية.

تتابع الأكسدة المباشرة للحموض الدهنية غير مشبعة لجذور الأسيل بالأيونات المعدنية الثقيلة، ولكن بسرعة بطيئة بصورة استثنائية.

$$RH + Me^{(n+1)\oplus} \rightarrow R + H^{\oplus} + Me^{n\oplus} \qquad (65.3)$$

يبدو وكأنها لا يعتد بها لمرحلة البدء في الأكسدة التلقائية.

وتتأثر الأكسدة التلقائية لشحوم الأسيل بمحتوى الأغذية من الرطوبة، فسرعة التفاعل عالية في الأغذية الجافة وفي الأغذية المحتوية الماء، ولكنها تسير بطيئة عند النشاط المائي (a_w) 0.3 (الشكل 0.4). وتشرح الفرضيات الآتية هذه الفروق: تعود السرعة العالية للتفاعل في الأغذية المجففة إلى نفاد قشور التميه حول الأيونات المعدنية. وإن الدراسات المطيافية الجارية بـــ ESR قد بينت أن الأغذية الجافة تشجع على تشكيل الجذور الحرة التـــي يمكن أن تُبدئ فوق الأكسدة في الشحوم. ونجد أن سرعة الأكسدة التلقائية تبدأ بالتباطؤ مع ارتفاع نسبة الماء، ومن المفروض أن هذا البطء في سرعة التفاعل راجع إلى تميه الأيونات والجذور. في الأغذية ماءٌ حر عندما يكون النشاط المائي أعلى من 0.3 بالإضافة إلى الماء المرتبط. يؤدي الماء الحر إلى تعزيز حركة مؤيدات الأكسدة معللاً الزيادة المتجددة في سرعة الأكسدة التلقائية التـــي تلاحظ أنها ثابتة في الأغذية ذات المحتوى العالي من الرطوبة.

الجدول 29.3: هيدوربيروكسيدات حمض لينولييك[a]: تفككها بالمعادن الثقيلة أو مركبات الهيم في الدرجة 23°م. سرعة التفاعل النسبية krel مقاسة في رقمي pH.

أيون المعدن الثقيل	Krel pH 7	Krel pH 5.5	مركب الهيم[b]	krel pH 7	krel pH 5.5
Fe^{+3}	1	102	هيماتين	4.10^3	4.10^4
Fe^{+2}	14	103	هيموغلوبين	5.10^3	$7.6.10^3$
Cu^{+2}	0.2	1.5	سايتو كروم	$2.6.10^3$	$3.9.10^3$
Co^{+3}	6.10^2	1	أوكسي هيموغلوبين	$1.2.10^3$	
Mn^{+2}	0	0	ميوغلوبين	$1.1.10^3$	
			كتالاز	1	
			بيروكسيداز	1	

[a] هيدروبيروكسيدات حمض لينولييك على هيئة مستحلب في محلول واقي.
[b] ثابت سرعة التفاعل يتعلق بسرعة التفاعل بوجود Fe^{+3} في pH 7 (krel = 1)

7.1.2.7.3 تحفيز الهيم Heme(in) Catalysis

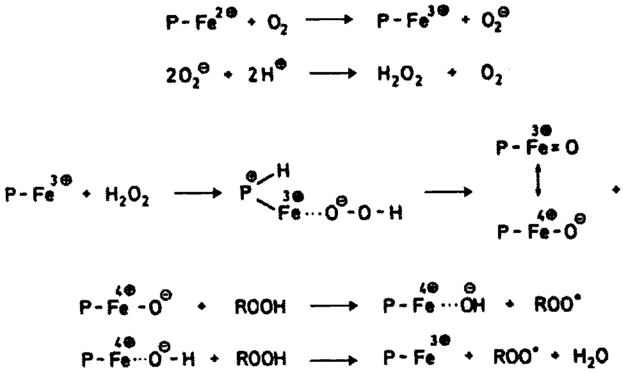
تتوزع بروتينات الهيم (Fe^{+2}) والهيمين (Fe^{+3}) في الأغذية بصورة واسعة. تتسارع فوق أكسدة الشحوم في النسج الحيوانية بالهيموغلوبين، والميوغلوبين والسايتوكروم C. وهذه التفاعلات هي على الأغلب المسؤوله عن زنخ أو عيوب النكهة التـــي تحدث خلال تخزين السمك والدجاج واللحم المطبوخ، أما الأغذية النباتية فأهم بروتينات الهيم هي البيروكسيداز والكاتالاز. يعد سيتوكروم P_{450} محفز قوي لفوق الأكسدة في الشحوم، مع إنه لم يتوضح بعد ما هو مدى تأثير هذا المركب على مدة تخزين الأغذية وهي في موضعها.

خلال تحفيز الهيم يتأكسد Fe^{+2} في معقد بروتوبورفيرين ($P–Fe^{+2}$)، كما في ميوغلوبين، بوجود الهواء، إلى $P–Fe^{+3}$، كما هو واضح في المعادلة 66.3. وفي السلسلة الموضحة (66.3) يتشكل أنيون لجذر فوق أكسيد O_2^-، ويتفاعل ليعطي H_2O_2، وفوق أكسيد الهيدروجين هذا يقوم بأكسدة $P–Fe^{+3}$ إلى أوكسين (oxene) $P– Fe = O$. ويتسارع تفاعل H_2O_2 بتحفيز حمض/أساس، مؤدياً ذلك إلى تسهيل إزالة جزيء ماء، حيث يلعب بروتين الهيم وأحد مجموعات الكربوكسيل في البروتوبورفيرين دور قابلٍ للبروتون ودورَ المانح للبروتون بالترتيب.

يعد الأوكسين هو الشكل الفعّال لحفاز الهيمين، فهو يؤكسد جزأين من هيدروبيروكسيد الحمض الدهنـــي إلى جذور بيروكسي التـــي تقوم بدورها في ابتداء فوق أكسدة الشحوم.

نجد عند مقارنة أيونات الحديد أن بعض مركبات الهيم تُفكِكُ هيدروبيروكسيدات بسرعة أكبر بعدة مرات (قارن الجدول 29.3). ولذلك فإنها أكثر فعالية كبادئات لفوق أكسدة الشحوم، وإن فعاليتها لا تتأثر تقريباً بتناقص قيم pH.

ورغم ذلك يتأثر نشاط بروتينات الهيم تجاه هيدروبيروكسيدات بمدى الإتاحة التجسيمية لهيدوبيروكسيدات الحمض الدهنـــي. فارتباط هيدروبيروكسيد إلى جزء Fe– بورفيرين لجزيئات الكاتالاز والبروكسيداز الواطنة لا يمر بدون تداخل. فقد تبين أن هذه الإنزيمات التـــي تقوم بعمل بمجموعة ضميمه لا تعمل بحرية على تعزيز تفكك هيدروبيروكسيد إلا بعد التمسيخ الحراري. فتجربة النمذجة مع البيروكسيداز أوضحت أن فوق أكسدة حمض لينولييك تزداد بعامل 10 عندما يسخن الإنزيم لمدة دقيقة في الدرجة 140°م، وكما يتوقع تناقصت فعالية البيروكسيداز بمعدل 14% فقط. وقد تحصل على نتائج مماثلة مع جملة تفاعلات تحوي الكاتالاز.

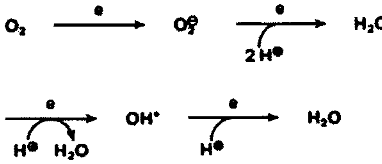


(66.3)

إن كبت نشاط البيروكسيداز والكاتالاز هام من أجل العمر التخزينـــي للأغذية المعالجة حرارياً. ويبقى إنزيم ليبوأكسيجيناز أكثر الإنزيمات فعالية في فوق أكسدة الشحوم ما دام الجزء البروتينـــي لم يتمسخ (قارن 2.2.7.3). فبعد القضاء على نشاط ليبواكسيجيناز بالتمسخ الحراري يستبدل دوره ببيروتينات الهيم. لا يعكس قياس النشاط الإنزيمي لبروتين الهيم عملها كمؤيدات للأكسدة.

8.1.2.7.3 الأكسجين المنشط Activated Oxygen

يشكل الأكسجين في التفاعلات الإنزيمية ثلاثة مركبات وسطية، تختلف بشدة عن بعضها في مدى نشاطها، إلا أن كلها تُرجع في النهاية إلى ماء.



(67.3) e: Electron

يأخذ الأكسجين الكتروناً واحداً ويتحول إلى فوق أكسيد على هيئة أنيون جذري (O_2^-). هذا الأنيون الجذري عامل مرجع له خواص كيميائية تعتمد على pH، وفق التفاعل المتوازن:

$$O_2^- + H^+ \leftrightarrow HO_2^\bullet (pK_s : 4.8) \quad (68.3)$$

اعتماداً على قيمة pKs في الظروف الفيزيولوجية، يوجد هذا النوع من الأكسجين النشيط على هيئة أنيون خواصه كجذر مكبوتة. يعمل ككاشف محب للنوى (أي يشجع على حلمهة الفوسفوليبيدات في الأغشية) تحت تلك الظروف، ولكنه غير قادر مباشرة على تجريد ذرة هيدروجين للبدء في فوق أكسدة الشحوم. فنشاط الجذور الحرة لأنيون فوق الأكسيد يظهر فقط في الوسط الحمضي، حيث يسود الجذر بيرهيدروكسي ($HO_2^\bullet$). ويوجد في الجدول 30.3 بعض من تفاعلات ($HO_2^\bullet$). وبالمقارنة فإن (O_2^-) غير فعال (الجدول 30.3). وكما يرى من التفاعل 69.3، فإن (O_2^-) يتطافر[1] بسرعة تعتمد على pH، ففي pH7، $k = 5.105\ l\ mol^{-1}s^{-1}$، pH 11: $k = 102\ l\ mol^{-1}s^{-1}$.

$$2O_2^- + 2H^+ \rightarrow H_2O_2 + O_2 \quad (69.3)$$

يسرع إنزيم سوبر أكسيد ديسموتاز ($k = 2\times10^9\ mol^{-1}s^{-1}$) التفاعل 69.3، ويوجد في العديد من النسج الحيوانية والنباتية. يتولد الجذر الأنيونـــي مفرط الأكسدة O_2^- بشكل خاص من إنزيم فلافين، مثل إنزيم كسانتين أوكسيداز (قارن 2.3.3.2). إن اكتناف هذا الإنزيم في تطوير نكهة الأكسدة في الحليب عرضة للتساؤل منذ زمن بعيد.

الجدول 30.3: ثوابت معدل تفاعلات أنواع الأكسجين الفعّال مع مكونات الغذاء

المكوّن	$^1O_2$	$HO^\bullet$	$O_2^\ominus$	$HOO^\bullet$
	$k\ (l \times mol^{-1} \times s^{-1})$			
الشحوم				
Oleic acid	5.3×10^4			
Linoleic acid	7.3×10^4			لا يتفاعل
Linolenic acid	1.0×10^5			1.2×10^3
Arachidonic acid				1.7×10^3
Cholestererol	2.5×10^8			3.1×10^3
الحموض الأمينية				
Histidine	4.6×10^7	4.8×10^9	<1.0	<95
Tryptophane	1.3×10^7	1.3×10^{10}	<24	
Cysteine	5.0×10^7	1.9×10^{10}	<15	<600
Cystine		2.1×10^9	$<4.0 \times 10^{-1}$	
Methionine	1.3×10^7	7.4×10^9	$<3.3 \times 10^{-1}$	<49
السكريات				
Glucose	1.4×10^4	1.5×10^9		
Fructose		1.6×10^9		
Sucrose	2.5×10^4	2.3×10^9		
Maltose		2.3×10^9		
الفيتامينات				
β-Carotene	5.0×10^9			
Riboflavin	6.0×10^7	1.2×10^{10}		
Ascorbic acid	1.1×10^7	8.2×10^9		1.6×10^4
Vitamin D	2.3×10^7			
α-Tocopherol	13.2×10^7		لا يتفاعل	2.0×10^5

يتفاعل الجذر الأنيوني مفرط الأكسدة بسرعة عالية استثنائية ($k = 1.9 \times 10^{10} l mol^{-1}s^{-1}$) مع أكسيد النتروجين (NO)، وكون المَوحُود موجوداً على شكل جذر حر، يعطي بيروكسي نتريت ($ONOO^-$). يتولد NO في الأغذية النباتية والحيوانية من

[1] التطافر: هو تفاعل بين جزيئين يكسب أحدهما ما يخسره الثانـــي (المدقق العلمي).

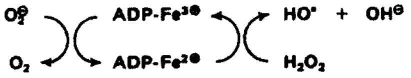
الأرجنين بإنزيم نتروجين أكسيدسنثيز (قارن 1.8.9). وهو ثابت نسبياً مع عمر نصفي (H_2O) 400 s. إن بيروكسي نترات مؤكسد متعدد النشاطات، فهو يؤكسد الحموض الدهنية غير المشبعة، وحمض اسكوربيك، والتوكوفيرولات، وحمض يوريك، والحموض الأمينية مع مركبات أخرى، ويتفكك مشكلاً جذوراً، تستطيع أن تبدأ فوق أكسدة الشحوم.

إن ثانـي مركب وسطي ينتج من إرجاع الأكسجين هو بيروكسيد الهيدروجين H_2O_2. ويكون هذا المركب في غياب ايونات المعادن الثقيلة والإشعاعات الغنية بالطاقة ومنها الأشعة فوق البنفسجية ودرجات الحرارة العالية عاملاً كسولاً متلكئاً في الدخول في التفاعلات. أما جذر الهيدروكسي ($HO^\bullet$) الآتـي منه فهو نشيط وفعّال بصورة استثنائية، وأثناء تجريد ذرة هيدروجين (H) فإن مدخول الطاقة للرابطة المتشكلة HO.

$$R-H + HO^\bullet \rightarrow R^\bullet + H_2O \quad (70.3)$$

تُقدر بـــ 497 كيلوجول/مول، متجاوزاً بذلك طاقة تفكك اللازمة لتجريد الهيدروجين من الرابطة C-H على الأقل بـــ 75 كيلوجول/مول (قارن الجدول 27.3). ولذلك يتفاعل الجذر ($HO^\bullet$) بصورة غير انتقائية مع جميع المكونات العضوية للأغذية بسرعة انتشار تقريباً متحكم بها. وهذا ما يؤدي مباشرة إلى البدء بفوق أكسدة الشحوم. إلا أن نظاماً معقداً كالغذاء يدعو إلى طرح التساؤل الآتـي: هل وصل الجذر $HO^\bullet$ فعلاً إلى شحوم الأسيل غير المشبعة، أو أنه حبس قبل أن يتمكن من أكسدة الشحوم بوساطة مكونات أغذية أخرى؟

يجب التأكيد على أهمية تفاعل الجذر الأنيونـي مفرط الأكسدة مع بيروكسيد الهيدروجين للبدء بالأكسدة التلقائية. وهذا ما يعرف باسم تفاعل *Fenton* وبخاصة بوجود معقد Fe-.



(71.3)

هناك معقد Fe (مع ADP) في الأغذية النباتية والحيوانية، ويقوم Fe^{+2} الناتج من الأرجاع مع (O_2^-) بإرجاع H_2O_2 الموجود وتوليد جذور حرة $HO^\bullet$.

9.1.2.7.3 منتجات ثانوية Secondary Products

تتصف المنتجات الأولية للأكسدة التلقائية مثل أحادي هيدروبيروكسيدات بأنها عديمة الرائحة والطعم (مثل هيدروبيروكسيدات حمض لينولييك، قارن 1.4.2.7.3). ولا تتأثر جودة الغذاء إلا عند تشكيل مركبات طيارة، وهي مركبات رائحة شديدة القوة، وتؤثر في رائحة ونكهة الغذاء حتـى لو كانت بالتراكيز الضئيلة التـي توجد فيها.

ينتج من فوق الأكسدة الشحوم أعداداً من المنتجات الثانوية الطيارة ونقتصر المناقشة على المركبات الآتية:

- مركبات الكربونيل الناشطة في الرائحة
- مالونيك ثنائي الألدهيد
- الالكانات، الألكِنات

مركبات أحادية الكربونيل الناشطة في الرائحة: ترينا تجارب النمذجة أن الأجزاء الطيارة المتشكلة خلال الأكسدة التلقائية لحمض أولييك، لينولييك، لينولينيك تحوي بصورة رئيسية ألدهيدات وكيتونات (الجدول 31.3). ويعدُ حمضُ لينولييك، وهو مركب موجود في جميع الشحوم الحساسة للأكسدة التلقائية، طليعةً للهكسانال، المركب الدائم في الجزء الطيار. ولذلك فإن الهكسانال الذي يُقدّر بتحلل الفراغ الرأسي يستعمل كدليل ومميز للنكهة الكريهة الناتجة من فوق أكسدة الشحوم.

تدل مقارنة الخواص الحسية (الجدول 32.3) أن بعض مركبات الكربونيل، التـي تنتمي إلى مكونات جانبية من الجزء

الطيار، تساهم بقوة في النكهة الكريهة لانخفاض قيم عتباتها الحسية. فالأغذية المحتوية حمض لينولييك وبخاصة نونينال-2(E)، مفروق-5,4-ابوكسي-(E)-2-ديسينال، 1-أوكتين-3-أون، ناشطة في مجال الرائحة.

الجدول 31.3: المركبات الطيارة المتشكلة بالأكسدة التلقائية للحموض الدهنية غير المشبعة (ميكروغرام/غرام)[a]

Oleic acid		Linoleic acid		Linolenic acid	
Heptanal	50	Pentane[b]	+[c]	Propanal[b]	
Octanal	320	Pentanal	55	1-Penten-3-one	30
Nonanal	370	Hexanal	5,100	(E)-2-Butenal	10
Decanal	80	Heptanal	50	(E)-2-Pentenal	35
(E)-2-Decenal	70	(E)-2-Heptenal	450	(Z)-2-Pentenal	45
(E)-2-Undecenal	85	Octanal	45	(E)-2-Hexenal	10
		1-Octen-3-one	2	(E)-3-Hexenal	15
		1-Octen-3-hydroperoxide	+[c]	(Z)-3-Hexenal	90
		(Z)-2-Octenal	990	(E)-2-Heptenal	5
		(E)-2-Octenal	420	(E,Z)-2,4-Heptadienal	320
		(Z)-3-Nonenal	30	(E,E)-2,4-Heptadienal	70
		(E)-3-Nonenal	30	(Z,Z)-2,5-Octadienal	20
		(Z)-2-Nonenal	+[c]	3,5-Octadien-2-one	30
		(E)-2-Nonenal	30	(Z)-1,5-Octadien-3-one	+[c]
		(Z)-2-Decenal	20	(Z)-1,5-Octadien-3-hydroperoxide	+[c]
		(E,E)-2,4-Nonadienal	30	(E,Z)-2,6-Nonadienal	10
		(E,Z)-2,4-Decadienal	250	2,4,7-Decatrienal	85
		(E,E)-2,4-Decadienal	150		
		trans-4,5-Epoxy-(E)-2-decenal	+[c]		

[a] تمت الأكسدة التلقائية لكل حمض دهنـــي على كمية 1 غ بالدرجة 20°م بإعطاء 0.5 مول اكسجين لكل مول حمض دهنـــي.
[b] المكونات الكبرى للأكسدة التلقائية.
[c] كشف و لم يعين كمياً.

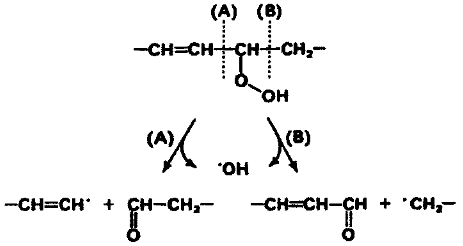
يجب عدم إرجاع التدهور السريع للأغذية الحاوية حمض لينولينيك فقط إلى الأكسدة التفضيلية لهذا الحمض ولكن أيضاً إلى قيم عتبة النكهة المنخفضة لمركبات الكربونيل المتشكلة، مثل (Z)-3-هكسانال، (Z,E)-6,2-نونادينال، (Z)-5,1-أوكتادين-3-أون (الجدول 32.3). تتحرر في الأغذية الألدهيدات التـــي لها نكهة قوية الناتجة من الأكسدة التلقائية لبعض الحموض الدهنية حتـــى لو كانت بتراكيز ضئيلة، ومثالها أوكتاديكا-(Z,Z)-11، حمض 15-داي انيويك (طليعة (Z)-4-هبتينال)، الذي يوجد في لحم البقر والخروف وغالباً في الزبدة (عتبة الرائحة في الجدول 32.3). إن تصنيع الزيت والدهن بعطب سيماء (بروفيل) متغيراً للحموض الدهنية، وهذه عندئذٍ تزود بطلائع جديدة لمجموعة جديدة من مركبات الكربونيل، وكمثال (E)-6-نونينال الطليعة التـــي تعطي حمض أوكتاديكا-(E,Z)-15,9-داي اينويك، وهو منتج للهدرجة الجزئية لحمض لينولينيك. ويتشكل هذا الألدهيد خلال خزن زيت الصويا المقسى جزئياً وزيت بذور الكتان. وهذا الألدهيد مع مركبات أخرى مسؤولة عن نكهة كريهة يشار إليها "بنكهة التقسية". وضعت عدة تفاعلات لشرح آليات تشكل مركبات الكربونيل الطيارة. ويبدو أن أكثر هذه الآليات احتمالاً هو الانقسام-β لاحاديات هيدروكسي بيروكسيدات مع تشكل مركب وسيط عمره قصير يسمى جذر ألكوكسي (الشكل 26.3). وهذا الانقسام في الموقع-β يتم بوساطة أيونات المعادن الثقيلة أو مركبات الهيم (قارن 7.1.2.7.3).

الجدول 32.3: الخصائص الحسية لمركبات الرائحة الناتجة من الأكسدة التلقائية

المركب	كيفية النكهة	عتبة الرائحة ميكروغرام/كغ في الزيت: أنفي	في الزيت: خلف الأنف	في الماء: أنفي
الألدهيدات				
2:0	فاكهة، لاذع	0.22	7.1	–
3:0	فاكهة، لاذع	9.4	68	–
5:0	لاذع، تشبه اللوز			
	المر	240	150	18
6:0	شحم الغنم، ورقي أخضر	320	75	12
7:0	زيتـــي، دهنـــي	3200	50	5
8:0	زيتـــي، دهنـــي، صابوني	55	515	0.7
9:0	شحم الغنم، صابونـــي – فاكهة	13,500	260	1.0
10:0	يشبه قشور البرتقال	300	75	5
5:1 (E-2)	لاذع، تفاح	2300	600	–
6:1 (E-2)	تفاح	420	250	316
6:1 (Z-2)	ورقي أخضر	1.7	1.2	0.03
7:1 (E-2)	دهنـــي، لوز مر	14,000	400	51
7:1 (Z-4)	كريمي، دهنـــي	2	1	0.8
8:1 (Z-2)	جوزي	–	50	–
8:1 (E-2)	دهنـــي، جوزي	7000	125	4
9:1 (Z-2)	دهنـــي، ورقي أخضر	4.5	0.6	0.02
9:1 (E-2)	شحم الغنم، خيار	900	65	0.25
9:1 (Z-3)	خيار	250	35	–
1.0:1 (E-2)	شحم الغنم، البرتقال	33,800	150	–
7:2 (E,Z,2,4)	رائحة القلي، شحم الغنم	4000	50	–
7:2 (E,E,2,4)	دهنـــي، زيتـــي	10,000	30	–
9:2 (E,E,2,4)	دهنـــي، زيتـــي	2500	460	
9:2 (E,Z,2 6)	يشبه الخيار	4	15	–
9:2 (2,2,3,6)	دهنـــي، خضير	–	–	0.05a
9:3 (E,E,Z- 2,4,6)	رقائق الشوفان	–	–	0.026
10:2 (E,Z - 2,4)	رائحة القلي	10		
10:2 (E,E - 2,4)	رائحة القلي	180	40	180
10:3 (E,Z,Z,2,4,7)	قطع الفول	–	24	–
ترانس-5,4-ايبوكسي-(E)-2-ديسينال	معدنـــي	1.3	3	–
الكيتونات				
1-بنتين-3-أون	حار – سمكي	0.73	3	–
1-أوكتين-3-أون	يشبه الفطر، سمكي	10	0.3	0.05
1-نونين-3-أون	يشبه الفطر، ترابـــي	–	–	8 × 106
(Z)-5,1-أوكتادياين-3-أون	يشبه السوس، معدنـــي	0.45	0.03	103 × 1.2
(E,E)-5,3-أوكتا-2-أون	دهنـــي، فاكهة	300	–	–
(E,Z)-5,3-أوكتادياين-2-أون	دهنـــي، فاكهة	200	–	–
3-ميتيل-4,2-نونانيديون	يشبه القش، فاكهة يشبه الزبدة	23	15	0.01
مركبات متفرقة				
1-أوكتين-3-هيدروبيروكسيد	معدنـــي	240	–	–
2-بنتيل فوران	يشبه الزبدة، يشبه الفول الأخضر	2000	–	–

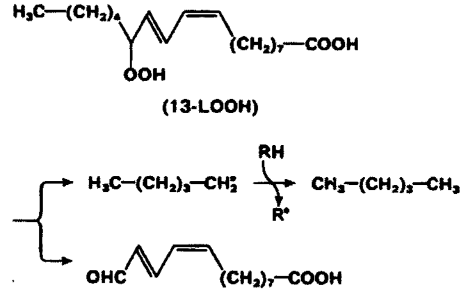
[a] خلف الأنف

هناك احتمالان للانقسام في الموقع β لكل هيدوبيروكسيد ناتج من حمض دهنـــي (الشكل 26.3). الخيار β، وهو تشطر الرابطة C–C الموجودة بعيداً عن موقع الرابطة المضاعفة، وهي الرابطة المفضلة حرارياً لأنها تؤدي إلى ثبات طنينـــي لمركبات أوكسوين أو أكسودايين. وبتطبيق هذه الآلية، الانقسام -β على النوعين الرئيسين من مصاوغات حمض لينولييك من أحادي هيدروبيروكسيد ينتج المركبات الموجودة في المعادلة 72.3 و73.3.

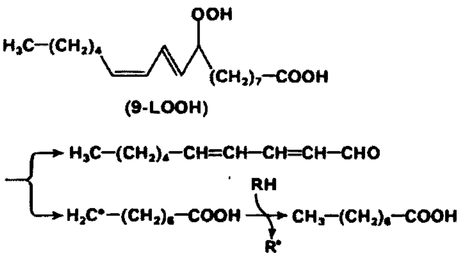


الشكل 26.3: الانقسام في الموقع β لأحادي هيدروبيروكسيدات (بحسب *Badings*، 1970).

نتيجة لوجود مجموعة الميتيل النهائية لحمض لينولييك في المركبات الطيارة للأكسدة التلقائية لهذا الحمض يمكن شرح تشكل 4,2-ديكادايين والبنتان عبر التفاعلات الموجودة في الشكل (72.3).



(72.3)

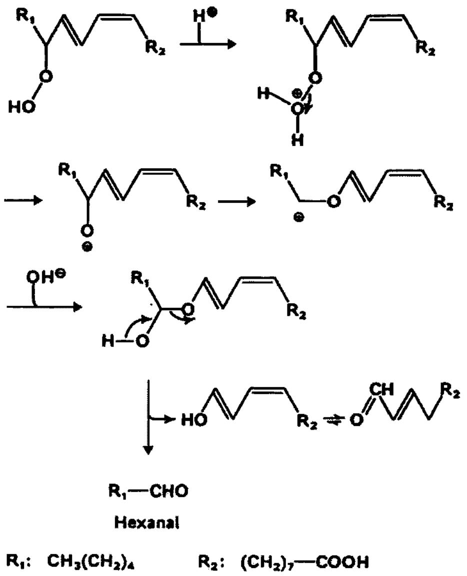


(73.3)

ولا يزال تشكل الهكسانال ضمن المركبات الطيارة الآتية من حمض لينولييك (قارن الجدول 31.3) سؤالاً مفتوحاً. ويمكن شرح تشكل الهكسانال في الوسط المائي بصورة تفضيلية على أساس وجود آلية أيونية. يبين (الشكل 27.3) أن الانقسام غير المتجانس يبدأ بإدخال بروتون في مجموعة هيدروبيروكسيد. وبعد إزالة جزيء ماء، يتشكل كاتيون أوكسو الذي يتعرض إلى تفاعل غرز محصور في الرابطة الكربونية C–C المجاورة للرابطة المضاعفة. وعندها ينشق ايون الكربونيوم إلى حمض-أوكسو وهكسانال. وهذا يتوافق في الحقيقة من أن 9-هيدروبيروكسيد حمض لينولييك يعطي 2-نونينال مع الخطوط الرئيسية التـــي وردت.

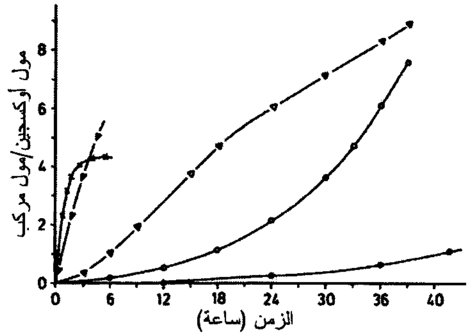
ومع ذلك فإن الأغذية ذات الطور الزيتـــي أو الطور الدهنـــي الخالي من الماء يكون الانقسام المتجانس في الهيدروبيروكسيدات المبينة سابقاً هي آلية التفاعل السائدة. ومع غياب الخيار "A" لتفاعل الانقسام (الشكل 26.3) يجب

افتراض احتمال حدوث تفاعلات أخرى تقود إلى تشكيل هكسانال وألدهيدات أخرى بدءاً من حمض لينولييك، ومن ضمن هذه الاحتمالات استمرار تفاعلات الأكسدة لأحاديات هيدروبيروكسيد ومركبات الكربونيل.



الشكل 27.3: الانقسام المحفز بالبروتون لـ 13-هيدروبيروكسيد حمض لينولييك. (بحسب *Ohloff*، 1973)

والافتراض السابق مدعوم بما وجد أن 2-ألكينالات و4,2-الكادايينالات أسرع أكسدة بوضوح من الحموض الدهنية غير المشبعة (الشكل 28.3). إضافة إلى ما سبق فإن الأكسدة التلقائية 4,2-ديكادايينال، هكسانال ومركبات متطايرة أخرى تتوافق مع تلك المركبات التـــي حصل عليها من حمض لينولييك. تغنـــي الألدهيدات المشبعة منتجات الأكسدة بكميتها وتغدو سائدة لأنها تتأكسد بصعوبة، وهذا ما برهن عليه مركب نونال (الشكل 28.3).



الشكل 28.3: معدل سرعة تفاعل الأكسدة التلقائية (بحسب *Lillard* و*Day*، 1964). -▽-▽- الاستر الميتيلي لحمض لينولينيك، -o-o- الاستر الميتيلي لحمض لينولييك، -x-x- 2-نونينال، ▼-▼-▼ 4,2-هبتادايينال، -•-•- نونانال.

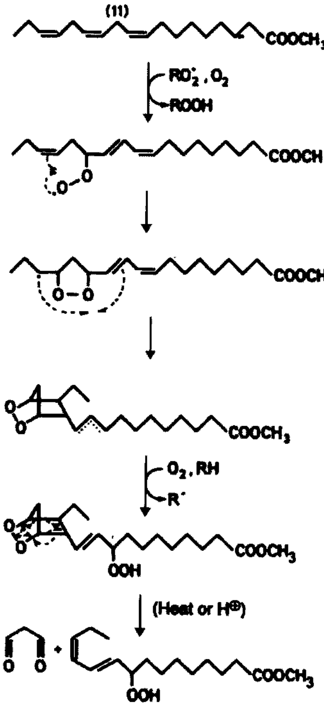
يدعم تأخر ظهور هكسانال خلال تخزين الزيوت والدهون المحتوية حمض لينولييك مقارنة مع البنتان و4,2-ديكادايينال الفرضية التـــي تقول إن الهكسانال لا يتشكل مباشرة من انقسام β لمركب 13-هيدروبيروكسيد، وإنما ينتج من تفاعل ثلاثي، أي خلال الأكسدة التلقائية لـــ 4,2-ديكادايينال.

وتشير دراسات أخرى قامت لتوضيح تعدد وجود الألدهيدات إلى اقتراح أن تفكك الكميات الصغيرة من

هيدروبيروكسيدات المتشكلة من الأكسدة التلقائية لحمض لينولييك (الجدول 28.3) يساهم في تعدد أصناف (بروفيل) الألدهيدات. ويدعم وجود بنتانال هذا الاقتراح لأنه ينشأ من 14-هيدروبيروكسيد.

يشرح وجود 4,2-هبتاداايينال (من مصاوغ 12-هيدروبيروكسيد) مع مركب 7,4,2-ديكاترايينال (من المصاوغ 9-هيدروبيروكسيد)، كنواتج أكسدة، بوضوح آلية التشطر التـــي شرحت في فيما سبق (الخيار B في الشكل 26.3) لتوضيح الأكسدة التلقائية لحمض α-لينولينيك. هذا ويمكن متابعة تشكل مركبات الكربونيل الطيارة بالأكسدة التلقائية للألدهيدين السابقين أو متابعة أكسدة أحاديات هيدروبيروكسيدات غير الثابتة.

مالونيك ألدهيد: يتشكل هذا الألدهيد الثنائي بالأكسدة التلقائية للحموض الدهنية ثلاثية الرابطة المضاعفة أو أكثر. والمركب عديم الرائحة، في الأغذية قد ينضم إلى البروتينات بالتكثيف المضاعف أو بالربط الاعتراضي للبروتينات (قارن 3.4.2.7.3). يتشكل مالونيك ألدهيد من حمض α-لينولينيك بمسار من التفاعلات المعدّله، وفق الخطوط العريضة الواردة في تشكيل هيدروبيروكسيد – ابـــي دايوكسيد (قارن 3.1.2.7.3)، وفيها يتشكل مركب ثنائي الحلقة كناتج وسطي، لا يلبث أن يتجزأ إلى مالونيك ألدهيد.



(74.3)

الألكانات، الألكينات: إن المكونين الرئيسيين لجزء هيدروكربونات الطيارة هما الأيثان والبنتان. يتم تعيين هذه الهيدروكربونات كمياً بالكروماتوغرافيا الغازية باستعمال تحليل الفراغ الرأسي ويمكن لذلك أن تستعمل دليلاً مناسباً "*في الأحياء in vivo*" لتحري حدوث فوق أكسدة الشحوم. يحتمل أن يتشكل البنتان من 13-هيدروبيروكسيد العائد إلى حمض لينولييك بآلية الانقسام β (قارن التفاعل 72.3). وعندها يجب أن يعطى المسار المقابل الذي يدخل فيه 16-هيدروبيروكسيد الأيثان.

الجدول 33.3: التخصص النوعي الفراغي والموضعي لإنزيمات ليبوأوكسيجيناز (LOX)

الأصل (الايزوإنزيم)	هيدروبيروكسيد من ^{a}(9.12) 18:2					PH
	13S	13R	9S	9R	8R	
بذور الصويا (LOX I)	94	2	2	2		10.5
(LOX II)	77	3	18	2		7
بازلاء، بذور (LOX I)	23	16	32	29		6.8
(LOX II)	87	2	6	5		6.8
جنين الذرة	3.5	3.5	89	4		6.5
ثمار البندورة	13	2	84	< 1		5.5
درنات البطاطا	1.6	2.4	96	0		6.8
بذور الشعير			92	3		7.0
جنين القمح	10	5	83	2		6.8
Gaeumannomyces graminis					100	7.4
Marchantia polymorpha	89	2				9.0

[a] تركيب أجزاء هيدروبيروكسيد (%).

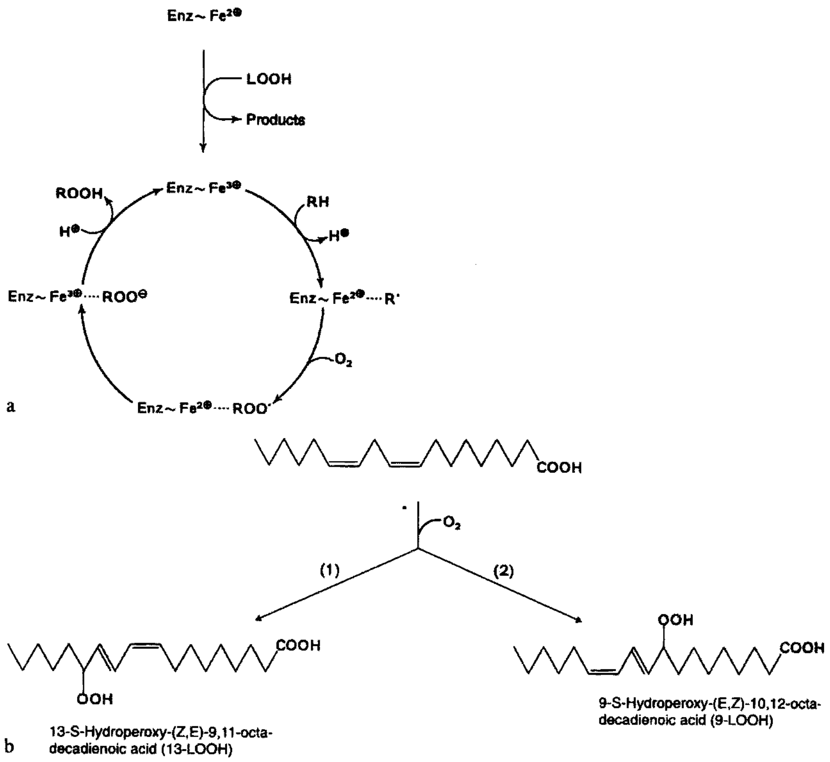
2.2.7.3 ليبوأوكسيجيناز: وجودها وخصائصها Lipoxygenase: Occurrence and Properties

يوجد ليبوأوكسيجيناز (لحمض لينولييك وأكسجين أوكسي روكتاز، EC 1.13.11.12) في كثير من النباتات والكريات الحمراء والبيضاء. ويقوم بتحفيز أكسدة بعض الحموض الدهنية غير المشبعة إلى ما يقابلها من أحاديات هيدروبيروكسيد. ولهذه الهيدروبيروكسيدات الناتجة البنية نفسها للمركبات الناتجة بالأكسدة التلقائية. تتميز التفاعلات التـــي تتوسطها ليبوأوكسيجيناز بكل ملامح تفاعل التحفيز الإنزيمي: التخصص للركيزه، الانتقائية لفوق الأكسدة، وجود pH مفضل، الحساسية للمعالجة الحرارية، وارتفاع سرعة التفاعل بين 0-20°م. وإن طاقة التنشيط لفوق الأكسدة لحمض لينولييك منخفضة: 17 كيلوجول/مول، إذا قارناها مع طاقة تنشيط التفاعل بدون وسيط (انظر 5.1.2.7.3). تقوم ليبوأوكسيجيناز بأكسدة فقط الحموض الدهنية التـــي تحوي جملة 1-مقرون 4-مقرون-بنتادين. وعلى هذا فإن الركائز المفضله للإنزيم من النباتات هي حمض لينولييك وحمض لينولينيك، وحمض أراشيدونيك للإنزيم الآتـــي من الحيوانات، ولا يتأكسد حمض أولييك.

إن ليبوأوكسيجيناز بروتين يرتبط بالمعدن، فيوجد في مركزه الفعّال ذرة Fe. يتنشط الإنزيم بمنتجاته وخلال التنشط يتأكسد Fe^{+2} إلى Fe^{+3}. يفترض بالمسار التحفيزي المؤكسد أن يسلك الخطوات التفاعلية الآتية (قارن الشكل a29.3): تجريد ذرة هيدروجين من الميتيلين من الركيزة التـــي تحوي جملة 4,1-بنتادين، يتلو ذلك أكسدة ذرة الهيدروجين إلى بروتون. يرتبط جذر بنتادايين إلى الإنزيم ثم يترتب في جملة دايين مقترن بعد قبط أكسجين. يُرجع جذربيروكسي المتكون بالإنزيم، بعد التصاق بروتون، ثم يتحرر الهيدروبيروكسيد المتشكل.

في الخطوة المحددة لسرعة هذا التحفيز، يستخلص المصاوغ الإنزيمي LOX 1 الآتـــي من الصويا، (S)-pro-ذرة هيدروجين من n-8* لمجموعة الميتيلين في حمض لينولييك. ويدخل جزيء أكسجين في الحمض الدهنـــي الموجود كجذر بنتادايين في الجهة المقابلة للموقع n-6 وتشكيل S13-هيدروبيروكسيد (الشكل b29.3). وهناك مجموعة أخرى من LOX، ينتمي إليها الإنزيم الموجود في البندورة تجرد pro-(R)-هيدروجين. مما يؤدي إلى تشكيل S9-هيدروبيروكسيد (الشكل b29.3) إذا أتـــى الأكسجين من الجهة المقابلة حطّ على C-9.

* "n" تعنـــي أن ترقيم ذرات الكربون يبدأ من النهاية الميتيلية للحمض الدهنـــي.



الشكل 29.3: تحفيز ليبو أوكسيجيناز.

[a] آلية التفاعل المقترحة (بحسب *Veldink*، 1977): RH: حمض لينولييك.

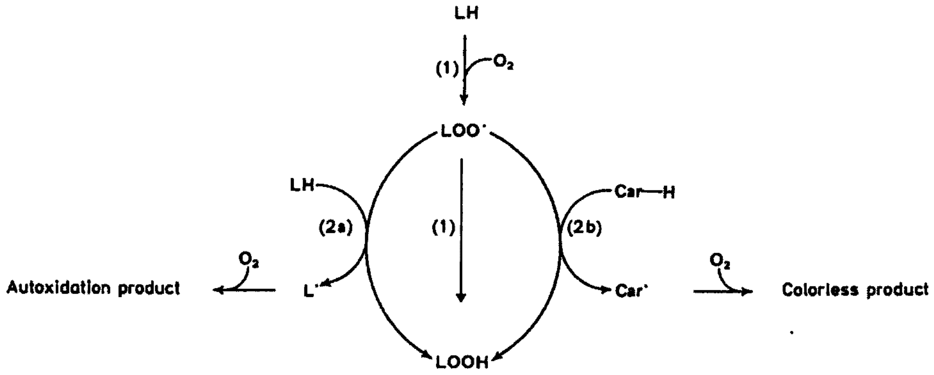
[b] التخصص النوعي الفراغي وتخصص الموقع لأكسدة حمض لينولييك. (1) ليبو أوكسيجيناز من فول الصويا (LOX 1: قارن الجدول 33.3)؛ (2) ليبوأوكسيجيناز من البندورة (قارن الجدول 33.3).

تمتلك ليبوأوكسجيناز من النباتات في غالبيتها تخصصاً موضعياً في 9 أو 13. كما وجد إنزيم LOX في الفطر الزراعي ذي تخصص للموقع C-8 (الجدول 33.3).

هناك إنزيمات LOX في البقول غير ذات تخصص في عملها، ومثالها LOX 1 في البازلاء (الجدول 33.3) والإنزيم LOX III في فول الصويا (pH المفضل 6.5)، وتقوم هذه الإنزيمات بأكسدة حمض لينولييك إلى مزيج من 9- و13-هيدروبيروكسيدات، يقارب النسب الراسيمية. وتعطى هذه الإنزيمات بالإضافة إلى ما ذكر أوكسو الحموض الدهنية ومركبات متطايرة، أي أن طيف منتجات هذا الإنزيم يقارب الأكسدة التلقائية لحمض لينولييك، وزيادة على ذلك تتفاعل مع ركيزة من الحموض الدهنية المؤسترة، إلا أنها على خلاف مع LOX النوعي لا تحتاج إلى تحرير الحموض الدهنية بإنزيم اللبياز كشرط مسبق للقيام بنشاطها في الأغذية.

تقوم الليبو أوكسيجيناز غير المتخصصة بالتعاون على أكسدة أشباه الكروتين والكلوروفيل مؤدية إلى تدرك هذه الأصبغة إلى منتجات عديمة اللون. وتستخدم هذه الخاصية في إزالة لون الدقيق (قارن 3.4.1.4.15). ويمكن تفسير دخول LOX في تفاعلات أكسدة تعاونية باحتمال أن جذور بيروكسي لا تتحول بسرعة وكاملاً إلى ما يقابلها من هيدروبيروكسيد كما هي الحال مع الإنزيمات ذات التفاعلات المتخصصة. وهكذا يقوم الإنزيم بتحرير جزء من جذور البيروكسي الحرة، التي تقوم بتجريد ذرة هيدروجين من الحموض الدهنية غير المشبعة (المسار 2a في الشكل 30.3) أو من بولي ين (المسار 2b في الشكل 30.3).

تقوم إنزيمات ليبوأوكسيجيناز غير المتخصصة الموجودة في البقول بإنتاج طيف واسع من المركبات المتطايرة الألدهيدية بدءاً من ركائز شحمية. وهذه الألدهيدات المماثلة لتلك المنتجة بالأكسدة التلقائية غير المحفزة ترجع إلى الكحولات المقابلة، اعتماداً على وضع $NADH\text{-}NAD^{\oplus}$.



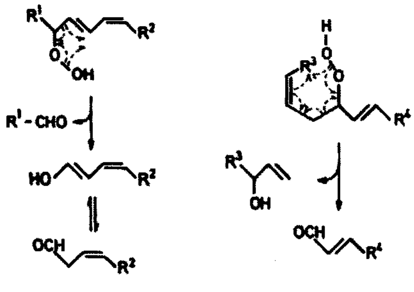
الشكل 30.3: تفاعل الليبو أوكسيجيناز غير المتخصصة (بحسب *Weber* و*Grosch*، 1976). (1) مسار التحفيز الرئيسي، (2a) و(2b) المسارات المؤيدة للأكسدة. LH: حمض لينولييك؛ Car-H: أشباه كروتين؛ LOOH: هيدروبيروكسيدات حمض لينولييك.

3.2.7.3 التدرك الإنزيمي للهيدروبيروكسيدات Enzymatic Degradation of Hydroperoxides

تتدرك هيدروبيروكسيدات الحموض الدهنية في النباتات والحيوانات بشكل مختلف. يوجد في نسج الحيوان إنزيم غلوتاثيون بيروكسيد (قارن 8.2.3.7) يحفز إرجاع هيدروبيروكسيدات الحموض الدهنية إلى ما يقابلها من هيدروكسي الحموض، بينما في النباتات والفطور تنشط الإنزيمات هيدروبيروكسيد لياز (HPL)، وهيدروبيروكسيد ايزوميراز، وأللين أوكسيد سنثيز (AOS)، أللين أوكسيد سيكلاز (AOC). وإن تفاعلات HPL ذات أهمية كبيرة في كيمياء الأغذية لأن الهيدروبيروكسيدات التـــي تتشكل عبر تحفيز ليبوكسيجيناز لحمض لينولييك ولينولينيك هي طلائع لمركبات رائحة. وهذه هامة في الفاكهة والخضار والفطور، والأمثلة عنها رائحة حشيش الأخضر أو رائحة تشبه الخيار لألدهيدات هكسانال، و(Z)-3-هكسانال (الألدهيد الورقي)، (Z,Z)-6,3-نوناديين والرائحة التـــي تشبه الفطر (R)-1-أوكتن-3-اول (الجدول 34.3). ويقترح بشأنها آلية الانقسام-β في الهيدروبيروكسيد (الشكل 31.3).

إن الفرق في المنتجات المتطايرة في النباتات (الدهيدات) وفي الفطر (الیل كحول) يرجع إلى الفرق في اختلاف الركازة والتخصص النوعي لتفاعل HPL. ففي الحالة الأولى، في الهيدوكسيدات الحاملة لجملة دايين مقترنة الشكل (a31.3) تنشطر الرابطة بين ذرة الفحم الحاملة لمجموعة HOO وبين ذرة فحم جملة الدايين. الحالة الثانية الشكل (b31.3) فإن انشطار هيدروكسيد ذي الرابطة المفروقة يحدث في الاتجاه المعاكس بين ذرات C المرتبطة بمجموعة HOO وذرات الفحم المجاورة لمجموعة الميثلين. إن (Z)3-الدهيدات في النبات المكونة بتفاعل انشطار يمكنها أن تنقل نفسها إلى (E)-2-الدهيدات التالية. وإن الايزوميريزات التـــي تحفز هذا التفاعل وجدت في الخيار والتفاح والصانعات في أوراق الشاي.

إن الانتشار الواسع للألدهيدات -C6 و-C9 في الثمار والخضار مع كحولات-C8 في الفطور (الجدول 34.3) يسمح بالاستنتاج بأن الانشطار بالإنزيمات المؤكسدة لحمض لينولييك وحمض لينولينيك تتم بإنزيمات ليبوأوكسيجيناز، وهيدروبيروكسيداز–لياز، وعند الضرورة مع ألدهيد–أيزميراز تساهم عامة بتشكيل الرائحة في الأغذية المذكورة. وتتضخم هذه العملية عندما يدخل الأكسجين بحرية إلى الخلايا بتخريب النسج (خلال تقطيع الخضار والثمار).

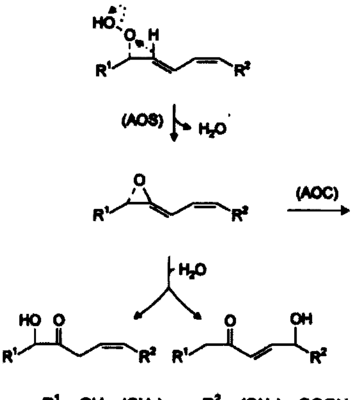


a b

	R^1	R^2
13 - LOOH	$CH_3(CH_2)_4$	$(CH_2)_7COOH$
13 - LnOOH	$CH_3CH_2CH=CHCH_2$	$(CH_2)_7COOH$
9 - LOOH	$HOOC(CH_2)_7$	$(CH_2)_4CH_3$
9 - LnOOH	$HOOC(CH_2)_7$	$CH_2CH=CHCH_2CH_3$
	R^3	R^4
10 - LOOH	$CH_3(CH_2)_4$	$(CH_2)_6COOH$
10 - LnOOH	$CH_3CH_2CH=CHCH_2$	$(CH_2)_6COOH$

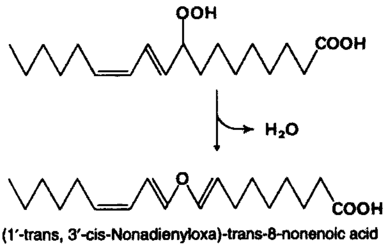
الشكل 31.3: آلية تشطر هيدروبيروكسيدات بإنزيمات لياز (بحسب *Wurzenberger* و*Grosch*، 1986). a في النباتات، b في الفطور.

أول ما وجدت أللين أوكسيد سينثيز (AOS) وهو إنزيم سايتو كروم P450 في بذور الكتان، ويقوم بتحفيز تدرك هيدروبيروكسيدات إلى أكاسيد أللين غير ثابتة على الإطلاق ($t^1/_2$) عند صفر مئوي هي 33ثا). يعطى أكسيد أللين (allene) الآتـــي من 13-هيدروبيروكسيد لحمض لينوليك عند حلمهته α أو γ كيتول الحموض الدهنية اعتماداً على هجوم أيون HO- عند C-13 أو C9 (المعادلة 75.3). ويتفاعل أللين أوكسيد مع الكواشف الأخرى المحبة للنوى، مثل RSH–ROH وأنيون حمض لينولييك. يقوم أللين أوكسيد سيكلاز (AOC) بالتنافس مع التفاعلات اللاإنزيمية، مؤدياً إلى حلقنة أللين أوكسيد إلى حمض 16,15-ثنائي هيدرو-12-أوكسو فايتو-دينويك (المعادلة 75.3). تقوم AOS، AOC بتحويل 13-هيدروبيروكسيد حمض لينولينيك إلى حمض 12-أوكسو فاتيا دينويك.



(75.3) R^1: CH_3-$(CH_2)_4$; R^2: $(CH_2)_7$-COOH

يتحول 9-هيدروبيروكسيد المتشكل من نشاط ليبو أوكسيجيناز في البطاطا إنزيمياً بعد إزالة الماء إلى حمض دهنـــي له بنية دايينيل-اثير.



(76.3)

بالإضافة إلى ليبوأكسيجيناز لوحظ في الشوفان نشاط لإنزيم ليبوبيروكسيداز. يُرجَع 9-هيدروبيروكسيد المتشكل مبدئياً إلى حمض 9-هيدروكسي-مفروق-10، مقرون-12-أوكتاديكا داي اينويك. أن طعم هيدروكسي الحموض مرّ وليس طعم هيدروبيروكسي الحموض ولذلك يساهم التفاعل السابق بالطعم المر الذي يتولد خلال تخزين الشوفان (قارن 3.2.2.15).

الجدول 34.3: حدوث وخصائص أنواع هيدروبيروكسيد – ليازات

الحدوث	الركيزة	نواتج التحفيز
تفاح، بندورة، خيار ورق الشاي (كلوروبلاست) فول الصويا، العنب	13(S)-hydroperoxy-9-cis, 11trans-octadecadienoic acid (13-LOOH)	hexanal +12 oxo -9-cis-dodecenoic acid
تفاح، بندورة، خيار ورق الشاي (كلوروبلاست) فول الصويا، العنب	13(S)-hydroperoxy-9-cis, 11 trans-15-cis- octadecadienoic acid (13-LnOOH)	(Z)-3-hexanal +12 oxo -9-cis- dodecenoic acid
خيار، كمثرى	9(S)-hydroperoxy-10-trans, 12-cis-octadecadienoic acid (9-LOOH)	(Z)-3-nonenal + 9-oxo-nonanoicacid
خيار، كمثرى	9(S)-hydroperoxy-8-trans, 12-cis-15-cis octadecadienoic acid (9-LnOOH)	(Z,Z)-3,6-nonadienal+ 9-oxononanoic acid
الفطر	10(S)-hydroperoxy-10-trans, 12-cis-octadecadienoic acid (10-LOOH)	1-octen-3(R)-ol + 10 oxo-8-trans-
الفطر	10(S)-hydroperoxy-8-trans, 12-cis-15-cis- octadecadienoic acid (10-LnOOH)	decnoic acid (Z)-1,5-octadien-3(R)-ol + 10-oxo-8-trans-decenoicacid

4.2.7.3 تآثرات البروتين – هيدروبيروكسيد Hydroperoxide-Protein Interactions

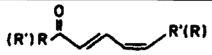
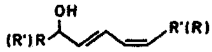
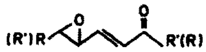
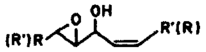
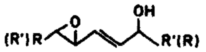
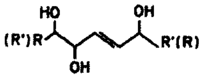
1.4.2.7.3 المنتجات الناتجة من هيدروبيروكسيدات Products Formed from Hydroperoxides

من المتعود أن تتدرك هيدروبيروكسيدات المتشكلة في الغذاء أكثر وهذا التدرك يكون بتفاعلات غير إنزيمية. إن التفاعلات غير النوعية التـــي تكتنفها أيونات المعادن الثقيلة ومركبات الهيم أو بروتينات، وهيدروكسيدات تتحول إلى أوكسو، وإيبوكسي، أحادي، ثنائي، ثلاثي هيدروكسي حمض كربوكسيليك (الجدول 35.3). بعكس الهيدروبيرزكسيدات فإن لبعض المنتجات الأولية للأكسدة التلقائية طعماً مراً (الجدول 35.3). وقد تم تحري وجود مثل هذه المركبات في البقول والحبوب، وقد تلعب دوراً في أغذية أخرى غنية بالحموض الدهنية غير المشبعة والبروتينات، مثل السمك ومنتجاته.

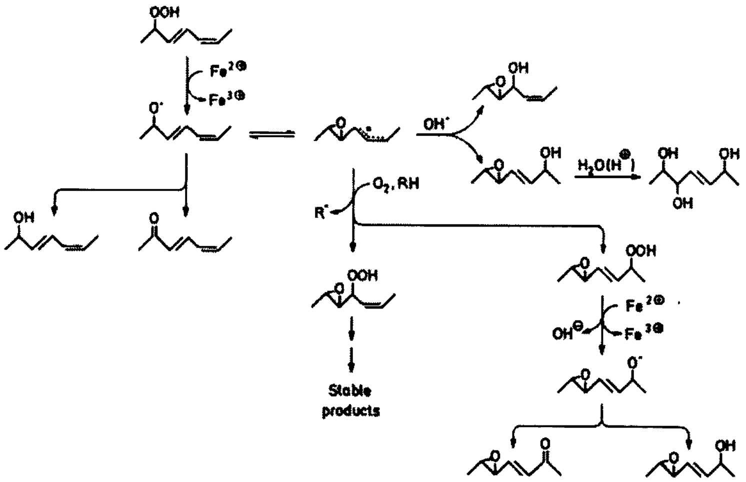
لتوضيح كيفية تشكيل المركبات الموجودة في الجدول 35.3 نفترض حدوث تتابع لتفاعل يوضحه الشكل 32.3. ويبدأ هذا التفاعل من جذر الكوكسي دايين المتولد من 9- أو 13-هيدروبيروكسيد بفعل تحفيز الأيونات المعدنية أو مركبات الهيم (7.1.2.7.3). يتحول جذور الكوكسي دايين إلى هيدروكسي دايين وأوكسو دايين حمض دهنـــي. وغالباً ما يكون هذا التفاعل ذا أهمية ثانوية لأن جذر الكوكسي دايين يعاد ترتيبه مباشرة إلى جذر ايبوكسي ألليليك، الذي يتعرض إلى عدد من التفاعلات الضم الجذرية. فتحت الظروف الهوائية ينضم الجذر بيوكسي ألليليك تفضيلياً إلى جزيء الأكسجين، ويتشكل

ايبوكسي هيدروبيروكسيدات التـــي تتعرض بدورها إلى تحلل ذاتـــي عبر جذر أوكسي. يحدث تفاعل غير متناسب كمياً يؤدي إلى مركبات ايبوكسي أوكسو ومركبات ايبوكسي هيدروكسي. أما تحت الظروف اللاهوائية فينضم الجذر ايبوكسي أللليك إلى جذور أخرى، مثل جذور هيدروكسي (الشكل 32.3) أو جذور ثيل (Thiyl) (الشكل 33.3).

الجدول 35.3: المركبات الناتجة من التدرك اللإنزيمي لهيدروبيروكسيدات حمض لينولييك.

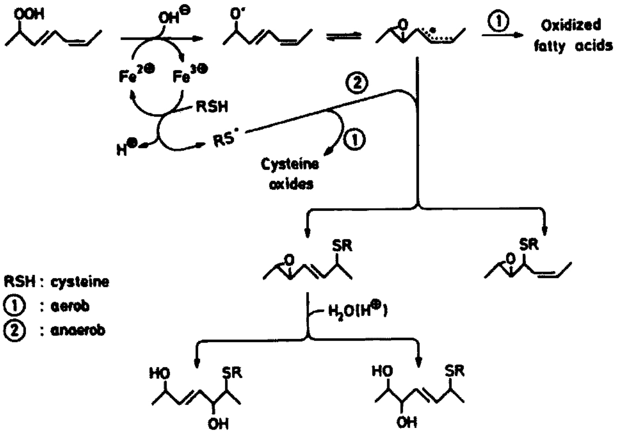
تأثر الهيدروكسيد مع: دقيق القمح	بازلاء حلامة	صويا حلامة	هيموغلوبين	Fe^{+3} سيستئين	المنتج[a]
	+	+	+	+	
+	+	+	+	+	
		+		+	
		+	+	+	
		+		+	
+	+		+		
				+	
+	+	+		+	

[a] كقاعدة يتكون مزيج من مصاوغين فيهما $R:CH_3(CH_2)_4$ و $R': (CH_2)_7COOH$.



الشكل 32.3: تدرك هيدروبيروكسيدات حمض لينولييك إلى هيدروكسي-، ايبوكسي-، أوكسو- الحموض الدهنية. يشرح تتابع التفاعل المفترض المنتجات التـــي ميزت. وقد عرضت قطع من البنيات (بحسب *Gardner*، 1985).

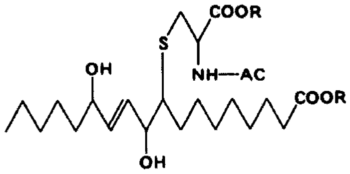
يُعرف من ضمن ايبوكسيدات الناتجة أن أللليك ايبوكسيد حساس إلى الحلمهة بوجود بروتونات. وينتج من حلمهة مركب أللليك ايبوكسي هيدروكسي كما يشاهد في الشكل 32.3 حموض دهنية ثلاثية الهيدروكسيل.



الشكل 33.3: تآثر هيدروبيروكسيدات حمض لينولييك مع السيستئين وفق فرضية لشرح منتجات التفاعل. وقد عرضت قطع من البنيات. (بحسب *Gardner*، 1985).

2.4.2.7.3 معقدات بروتين – شحوم Lipid-Protein Complexes

بينت الدراسات التـــي جرت على تآثر هيدروبيروكسيدات مع البروتينات بغياب الأكسجين أن 13-هيدروبيروكسيد لحمض لينولييك يتفاعل مع N-أسيتيل سيستئين معطياً معقداً إضافياً، تعطي المعادلة الآتية أحد مصاوغاته.



(77.3)

أما وجود الأكسجين فلا يتشكل معقد إضافي من ارتباط الحمض الأمينـــي مع الحمض الدهنـــي وإنما بدلاً من ذلك تتكون الحموض الدهنية المؤكسدة الموجودة في الجدول 36.3. ويعطي مخطط التفاعل الموجود في الشكل 33.3 البصيرة على مختلف مسارات التفاعل مما يشرح الفروق في نواتج التفاعل. فيقوم جذر ثيل الآتـــي من السيستئين عبر تجريد ذرة هيدروجين، بالانضمام إلى جذر ايبوكسي ألليليك فقط في غياب الاكسجين (المسار 2 في الشكل 33.3). ويحدث في وجود الأكسجين أكسدة السيستئين إلى سيستئين أوكسيد وتتأكسد الحموض الدهنية إلى أشكالها المؤكسدة المتقدمة (الشكل 32.3) وبمعدل سرعة تفاعل أعلى من التفاعل السابق.

الجدول 36.3: مذاق الحموض الدهنية المؤكسدة

المركب	قيمة العتبة للمذاق المر (ملي مول/ل)
13-Hydroperoxy-cis-9,trans-11-octa-decadienoic acid	غير مرة[a]
9-Hydroperoxy-trans-10,cis-12-octa-decadienoic acid	غير مرة[a]
13-Hydroxy-cis-9,trans-11-octa-decadienoic acid	[a]8.5 – 7.6
9-Hydroxy-trans-10,cis-12-octa-decadienoic acid	[a]8.0 – 6.5
9, 12, 13-Trihydroxy-trans-10, octa-decenoic acid	[b]0.9 – 0.6 {
9, 10, 13-Trihydroxy-trans-11, octa-decenoic acid	

[a] شعور بمذاق حارق.

[b] تم تقييم خليط من حمضين دهنيين ثلاثي هيدروكسي.

وكنتيجة لذلك فإن جزءاً كبيراً من الشحوم المؤكسدة في الأغذية التـــي تحوي البروتين والمخزونة في الهواء لا تملك روابط تشاركية بين الشحوم - بروتين وبالتالي فهي جاهزة للاستخلاص بمذيبات الشحوم مثل كلوروفورم/ميثانول (1:2).

3.4.2.7.3 تغيرات البروتين Protein Changes

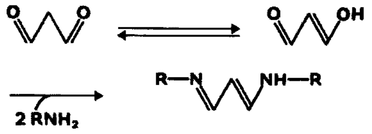
تتغير بعض خصائص البروتين عندما يتفاعل مع هيدروبيروكسيدات أو نواتج تفككها. وهذا ما ينعكس بتغيرات في قوام الأغذية، فتتناقص ذوبانية البروتين (تتشكل بروتينات بارتباطات اعتراضية) ويزداد لونها سُمرة وتتغير قيمتها الغذائية لفقدها الحموض الأمينية الأساسية.

تقوم الجذور المتولدة من هيدوربيروكسيدات (قارن مع الشكل 33.3) بتجريد ذرات هيدروجين من البروتين (PH)، وبشكل تفضيلي من الحموض الأمينية Trp، Lys، Tyr، Arg، His والسيستئين، والتـــي يتفاعل منها -HO الفينولي، -S، أو المجموعات المحتوية على N.

$$RO^{\bullet} + PH \longrightarrow P^{\bullet} + ROH \qquad (78.3)$$

$$2P^{\bullet} \longrightarrow P - P \qquad (79.3)$$

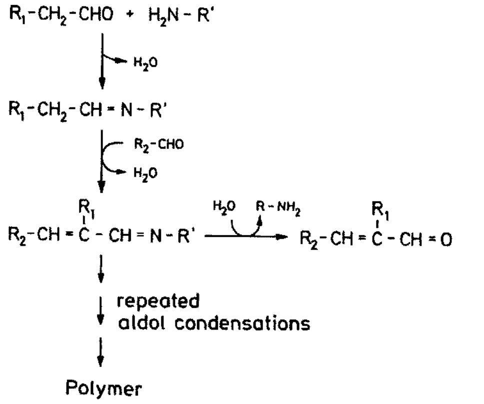
تنضم في المعادلة 79.3 جذور البروتين مع بعضها، معطية شبكة بروتينية. يتولد مالونألدهيد (قارن 9.1.2.7.3) ضمن شروط معينة خلال فوق أكسدة الشحوم. وهذا المركب كاشف ثنائي الوظيفة، حيث يقوم المالونألدهيد بالارتباط عرضياً مع البروتينات من خلال تفاعل أساس *Schiff* مع مجموعتـــي ε-NH_2 الموجودة في اللايسين.



(80.3)

والمعقد الناتج مع أساس شيف مادة مفلورة مقترنة الروابط ذات خصائص طيفية مميزة (λ_{max} للإثارة ~350 نانومتر) λ_{max} للإصدار ~450 نانومتر). وهكذا يمكن كشف فوق أكسدة الشحوم والتفاعلات الناتجة منها بوجود البروتين.

وتعطي التفاعلات السابقة شبكة بروتينية تشبه الشبكة المشار إليها سابقاً ولها أيضاً تأثيرات تطبيقية، فهي المسؤولة عن تناقص ذوبانية بروتين السمك خلال التخزين بالتجميد.



الشكل 34.3: تفاعل الالدهيدات الطيارة مع مجموعات الآمين.

وتقوم كذلك مركبات أحادية الكربونيل الناتجة من الأكسدة الذاتية للحموض الدهنية غير المشبعة بالتكاثف مباشرة مع مجموعات NH_2 غير البروتينية مؤدية إلى تشكيل قاعدة *Schiff* التـــي يمكن أن تقدم بوليميرات سمراء عبر تكرار تكاثفات الألدول (الشكل 34.3). وهذه البوليميرات السمراء غالباً ما تكون خالية من N لأن مركب الأمينو يزال مباشرة بالحلمهة. وعند حدوث الحلمهة في مرحلة مبكرة من تكاثفات الألدول (بعد التكاثف الأول أو الثانـــي، قارن الشكل 34.3 يتحرر الألدهيد، الذي له رائحة قوية، ولا يدخل التفاعل، مما ينتج عن عملية التكاثف تبدل لونـــي (اسمرار) مع حدوث تغير في الرائحة.

الجدول 37.3: فَقْد الحموض الأمينية نتيجة تفاعل البروتين مع الشحوم فوق المؤكسدة

الجملة المتفاعلة		شروط التفاعل		الحموض الأمينية المفقودة
البروتين	الشحم	الزمن	الحرارة (م°)	الفقد (%)
سايتوكروم C	حمض لينولينيك	5 سا	37	His(59), Ser(55)
				Pro(53), Val(49)
				Arg(42), Met(38)
				Cys(35)a
تربسين	حمض لينولييك	40 د	37	Met(83), His(12)a
ليزوزيم	حمض لينولييك	8 يوم	37	Trp(56), His (42)
				Lys(17), Met (14)
				Arg(9)
الكازئين	حمض لينولييك	4 يوم	60	Lys(50), Met (47)
	الاستر الايتلي			ILe(30), Phe (30)
				Arg(29), Asp(29)
				Gly(29), His(28)
				Thr(27), Ala(27)
				Tyr(27)a,b
أليومين	حمض لينولييك	24 سا	55	Met(17), Ser(10)
ألبيض	الاسترالاتيلي			Lys(9), Ala(8)
				Leu(8)a,b

[a] لم ينجز تحليل التربتوفان (Trp)

[b] تحليل السيستئين لم ينجز

4.4.2.7.3 تفكك الحموض الأمينية Decomposition of Amino Acids

دلت الدراسات في الجمل النموذجية أن تفكك البروتين وتدرك السلاسل الجانبية هي التفاعلات المفضلة بدلاً من تشكيل شبكة بروتين عندما يتناقص محتوى الماء في مزائج بروتين/شحوم. في الجدول 37.3 أمثلة عن مدى فقد الحموض الأمينية في البروتين بوجود شحم مؤكسد. ومن الواضح أن الفقد يعتمد بشدة على طبيعة البروتين وظروف التفاعل. يعطى الجدول 38.3 منتجات تدرك في الجمل النموذجية المكونة من حموض أمينية نقية وشحوم مؤكسدة.

الجدول 38.3: منتجات الحموض الأمينية المتشكلة نتيجة لتفاعلها مع الشحوم فوق المؤكسدة

الحمض الأميني (جملة التفاعل)	الشحم (جملة التفاعل)	المركبات المتشكلة من الحموض الأمينية
His	Methyl linoleate	Imidazolelactic acid, Imidazoleacetic acid
Cys	Ethyl arachidonate	Cystine, H_2S, cysteic acid, alanine, cystine-disulfoxide
Met	Methyl linoleate	Methionine-sulfoxide
Lys	Methyl linoleate	Diaminopentane, aspartic acid, glycine, alanine, α-aminoadipic acid, pipecolinic acid, 1,10-diamino-1,10-dicarboxydecane

3.7.3 تثبيط فوق أكسدة الشحوم Inhibition of Lipid Peroxidation

يمكن إعاقة حدوث الأكسدة التلقائية لشحوم الأسيل غير المشبعة بالآتـــي:

- إبعاد الأكسجين. باستعمال احتمالات هي التعبئة بالتفريغ أو إضافة غلوكوز أوكسيداز (قارن 1.1.2.7.2).
- التخزين في درجة حرارة منخفضة وفي الظلام، حيث تتناقص سرعة الأكسدة التلقائية بصورة ملموسة مادياً. ولا يبدو أن لهذه الاحتياطات تأثيراً يذكر في الفاكهة والخضار لاحتوائها إنزيم ليبوأوكسيجيناز. ولا يمنع تدهور الأغذية إلا بعد وقف نشاط هذا الإنزيم بعملية السلق (4.6.2).
- إضافة مضادات الأكسدة إلى الغذاء.

1.3.7.3 نشاط مضادات الأكسدة Antioxidant Activity

تقوم مضادات الأكسدة باكتساح الجذور الحرة بيروكسي وأوكسي المتشكلة خلال مرحلتـــي الانتشار والتشعب من سلسلة تفاعل الأكسدة التلقائية (قارن الشكل 19.3) (AH؛ قارن الشكل 35.3). تلعب مضادات الأكسدة المحتوية مجموعة فينولية دوراً أساسياً في الأغذية، ففي التفاعل 1 و2 في الشكل 35.3 تشكل جذوراً تتثبت بنظام الطنين العطري، وهي لذلك لا تستطيع القيام بتجريد ذرة هيدروجين من الحموض الدهنية غير المشبعة، وتفعل الجذور الحرة أسيل بيروكسي وأوكسي الحرة، ولا تقوم بالتالي في المبادرة بإبتداء فوق أكسدة الشحوم. وتكون نواتج التفاعل 3 و4 في الشكل 35.3 ثابتة نسبياً وبالتالي تقصُرُ سلاسل جذور الأكسدة التلقائية.

يبين مخطط التفاعل (الشكل 35.3) انضمام جزيء مضاد أكسدة مع جزيئين من الجذور، ولذلك يتحقق أقصى عامل اتحاد عنصري وهو n = 2. وعملياً تقع قيمة n بين 1 و2 اعتماداً على نوعية مضاد الأكسدة المستعمل. تقوم مضادات الأكسدة بالإضافة إلى دورها الرئيسي ككاسحات للجذور بإرجاع جزئي للهيدروبيروكسيدات إلى مركبات هيدروكسي.

$$RO_2^{\bullet} + AH \longrightarrow ROOH + A^{\bullet} \quad (1)$$

$$RO^{\bullet} + AH \longrightarrow ROH + A^{\bullet} \quad (2)$$

$$RO_2^{\bullet} + A^{\bullet} \longrightarrow ROOA \quad (3)$$

$$RO^{\bullet} + A^{\bullet} \longrightarrow ROA \quad (4)$$

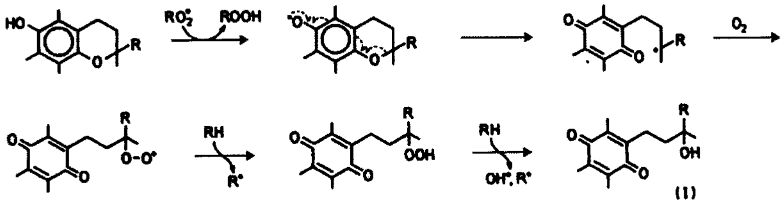
الشكل 35.3: نشاط مضاد الأكسدة ككاسح للجذور. AH = مضاد أكسدة.

2.3.7.3 مضادات الأكسدة في الأغذية Antioxidants in Food

1.2.3.7.3 مضادات الأكسدة الطبيعية Natural Antioxidants

إن الشحوم غير المشبعة في النسج الحية ثابتة نسبياً. لأن في النباتات والحيوانات مضادات أكسدة ملائمة مع الإنزيمات القادرة على منع أكسدة الشحوم، منها كمثال، غلوتاتيون بيرأوكسيداز، سوبر أوكسيد ديسموتاز.

أثناء عزل الزيت من النباتات (قارن 3.8.3) تعزل أيضاً توكوفيرولات، ويترك منها مستوى كاف في الزيت حتـــى بعد التنقية، مما يؤدي بالتوكوفيرولات إلى توفير ثبات الناتج النهائي من الزيت. والاستثناء لذلك زيت الصويا لاحتوائه مستوى مرتفعاً من الحموض الدهنية الفورانية وحمض لينولينيك (قارن 5.2.2.3.14). يتأثر محتوى التوكوفيرولات في دهون الحيوان بالعلف الذي يتناوله.



(81.3)

يزداد النشاط المضاد للأكسدة للتوكوفيرولات من $\delta \rightarrow \alpha$ بعكس الفعالية الخاصة لفيتامين E (قارن 3.2.6)، ولمعدل سرعة تفاعل جذور بيروكسي. يوضح الجدول (39.3) أن تفاعل α-توكوفيرولات مع جذور بيروكسي أسرع من تفاعلها مع أنواع التوكوفيرولات الأخرى ومضادات الأكسدة الصناعية مثل BHT، DBHA.

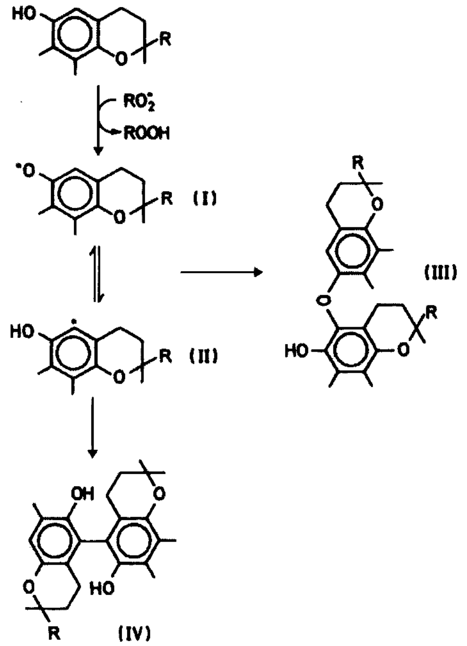
ترجع الفعالية العالية لـــ γ-توكوفيرول مقارنة مع α-توكوفيرول إلى الثبات الجيد لـــ γ-توكوفيرول وإلى النواتج المختلفة للتفاعل التـــي تتشكل خلال تفاعل مضادات الأكسدة.

الجدول 39.3: ثوابت معدل التوكوفيرولات وBHT للتفاعل 2 في الشكل 35.3 بالدرجة 30°م.

مضاد الأكسدة	$k(l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}) \cdot 10^{-5}$
α-Tocopherol	23.5
β-Tocopherol	16.6
γ-Tocopherol	15.9
δ-Tocopherol	6.5
2,6-Di-*tert*-butyl-4-hydroxyanisole (DBHA)	1.1
2,6-Di-tert-butyl-p-cresol (BHT)	0.1

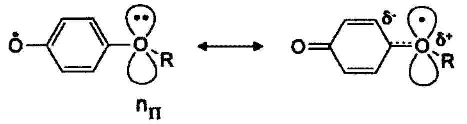
فبعد إحداث فتحة في جملة حلقة كرومان تتحول α-توكوفيرول إلى جذر ألكيل يتأكسد بدوره إلى هيدروكسي- الكيل كوينون (I في المعادلة 81.3). يعد α-توكوفيرول كاسحاً سريعاً لجذور بيروكسي المتشكلة خلال الأكسدة التلقائية، أسرع من γ-توكوفيرول (الجدول 39.3)، إلا أن α-توكوفيرول يولد جذر ألكيل يمكنه أن يبدأ بالأكسدة التلقائية للحموض الدهنية غير المشبعة، وهذا على عكس التفاعل البطيء لجذر كرومانوكسيل. ولذلك تزداد سرعة فوق الأكسدة للحموض الدهنية غير المشبعة مع وجود تراكيز مرتفعة من α-توكوفيرول بعد المرور بالحد الأدنـــي. هذا الفعل المؤيد للأكسدة يكون صغيراً في حالة γ-توكوفيرول لأنه لا يتم هنا تكوين فتحة في حلقة كرومان، بعكس ما يتم مع α-توكوفيرول، ولكن يتشكل ثنائي فينيل اثير مع مثنوي من باي فينيل. وتدعم الشروح الآتية ما ينتج في هذا التفاعل: حيث يقوم جذر بيروكسي لحمض دهنـــي بتجريد ذرة هيدروجين γ- توكوفيرول (المعادلة 82.3)، ويتشكل جذر كرومانوكسيل (I)، يتحول إلى جذر كرومانيل (II)، وتؤدي

إعادة ضم (I) و(II) إلى إعطاء مثنوي ثنائي فينيل اثير (III)، ويعطي ضم جذرين من (II) إلى مثنوي باي فينيل (IV). وتملك بنيات مثنوي (III) و(IV) مجموعة أومجموعتين من OH–الفينولية، ذات فعالية مضادة للاكسدة، وهذا على عكس نشاط بارا–كوينون المتشكل من تفاعل α-توكوفيرول.



(82.3)

ترجع السرعة العالية التـــي تتفاعل فيها التوكوفيرولات مع جذر بيروكسي مقارنة مع DBHA (قارن الجدول 39.3) إلى حقيقة أساسية وهي أن جذر كرومانوكسيل المتشكل من تجريد ذرة هيدروجين هو أكثر ثباتاً من جذر فينوكسيل، رغم أن نوعي الجذور تتثبت بالطنين الآتـــي:

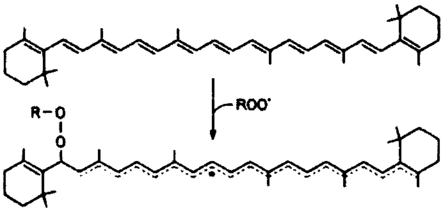


(83.3)

يظهر تأثير الطنين بأعلى مستوى عندما يكون مداره 2p للزوج الالكترونـــي لأوكسجين الأثير مع المدار الجزيئي المشغول نصفه فقط لجذر الأكسجين متوضعان بصورة موازية لبعضهما، أي أنهما عاموديان على مستوى الحلقة العطرية. وأي حيود عن ذلك يؤدي إلى تقليل الثباتية وإبطاء تجريد الهيدروجين. يتثبت أوكسجين الأثير بقوة في جذر كرومانوكسيل ولا يتجاوز انحرافه الزاوية 17°، وهذا راجع إلى اندماجه في حلقة سداسية الذرات توجد في تمائز شبيه *بنصف بالكرسي*. تكون مجموعة الميتوكسي في جذر فينوكسي العائد إلى DBHA حرة الدوران لذلك يتوجه مدارالزوج الإلكترونـــي 2p إلى مستوى الحلقة العطرية، وبالتالي فالانحراف بمقدار 90°. كما نرى أن BHA تتفاعل بصورة أبطأ من DBHA (الجدول 39.3) وذلك لعدم وجود أكسجين اثيري.

إن حمض أسكوربيك (قارن 9.3.6) فعّال كمضادة أكسدة في الوسط المائي، ولكن بتراكيز عالية (~10^{-3} مول/ل). وقد لوحظت فعالية مؤيدة للأكسدة بتراكيز أدنـــى (~10^{-5}مول/ل)، وبخاصة بوجود أيونات المعادن الثقيلة. يتعزز تأثير التوكوفيرولات بإضافة أسكوربيك بالميتات الذوابة في الدهون أو بإضافة حمض اسكوربيك مع عامل استحلاب (مثل

الليستين) لأن جذر توكوفيرول المشتكل بالتفاعل 2 في الشكل 35.3 يرجع بسرعة إلى α-توكوفيرول بفيتامين C.



(84.3)

تعمل أشباه الكروتين أيضاً ككاسحات لجذور الألكيل. إن الجذور المثبتة بالطنين المتشكل (المعادلة 84.3)، غير قادرة على ابتداء عملية فوق أكسدة الشحوم وتكون β-كاروتين أشد فعالية عند تركيز $5 \cdot 10^{-5}$ مول/ل بينما هي في التراكيز الأعلى يكون التأثير المؤيد للأكسدة سائداً، كما إن الضغط الجزئي للأوكسجين حرجاً ويجب أن لا يقل عن 150 mm Hg.

تعمل مركبات الفينول (قارن 5.2.1.18)، وهي واسعة الانتشار في النسج النباتية، كمضادات أكسدة طبيعية. يعود التأثير الواقي لعدد من الأعشاب والتوابل (مثل أكليل الجبل، المريمية) وخلاصات الشاي للدهن (الزيت) من الأكسدة يعتمد على وجود مضادات الأكسدة الطبيعية (قارن 1.5.2.21) (قارن 4.1.1.22). يعتمد التأثير المضاد للأكسدة للفينولات على pH، فهو منخفض في الوسط الحمضي (pH 4) ومرتفع في الوسط القلوي (pH 8) عندما يحدث الفَنْيَلَة Phenolation.

الجدول 40.3: النشاط المضاد للأكسدة النسبـــي (RAA) للفلافونويدات. كومارينات وحموض هيدروكسي سيناميك[a,b]

المركب	RAA × 100
α-Tocopherol	100
Quercetin (cf. Formula 18.32)	90
Cyanidin	90
Catechin (cf. Formula 18.20)	22
6,7-Dihydroxyflavonc	70
7,8-Dihydroxyflavone	63
7,8-Dihydroxycumarin	3.3
Ferulic acid	< 0.1
Caffeic acid	< 0.1

[a] جملة الاختبار: تثبت مذيلات حمض لينولييك بصوديوم دوديسيل سلفات (T, pH 7.4 :50°م).

[b] RAA، بالرجوع إلى نشاط α-توكوفيرول.

يقوم كيرستين بنشاط مضاد للأكسدة معادل تقريباً لـــ α-توكوفيرول عند حماية مذيلات حمض لينولييك (الجدول 40.3). وإن فعالية مركبـــي ثنائي هيدروكسي فلافون المصنّع عالية وتقارب 70% و63%. ونخلص إلى القول أن الهام ليس وجود عدد من مجموعات OH في الجزيء وإنما وجود مجموعات OH في وضع أُرثو هو الهام. إلا أن هذه الملامح ليست كافية لشرح الفعالية العالية لمركب كير سيتين مقارنة مع كاتشين، الذي تقل فعاليته بأربع مرات (الجدول 40.3)، رغم أن طراز مجموعات OH متماثل. ومن الواضح أن وجود مجموعة الكربونيل، الغائبة في كاتشين، يزيد من ثبات جذر فينوكسيل نتيجة للجذب الالكترونـــي في الرابطة المضاعفة-2,3. وتنشأ جذور الفينوكسيل من تفاعل حَبْس لجذور بيروكسيل مع كويرستين. العامل الآخر هو الولع بالشحوم. الكاتشين أكثر كرهاً للماء من حمض كافئيك، الذي يوجد على هيئة أنيون في pH 7.4، وبالتالي لا يستطيع أن يخترق مذيلات حمض لينولييك. ولهذا السبب لا يقوم بعمل مضاد للأكسدة في الشروط الموجودة في الجدول 40.3، رغم أنه يحوي مجموعتـــي OH بوضع أورثو.

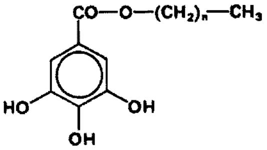
تتعرض البولى فينولات في الخشب، مثل اللجنين، إلى تصدع حراري، معطية فينولات طيارة، خلال توليد الدخان بحرق

الخشب، أو نشارة الخشب. وخلال تدخين الأغذية تترسب الفينولات على السطح وتخترق الغذاء مؤدية عمل مضادات أكسدة.

وقد برهن أن الفانيلين، في الأغذية المرغوب بالحصول على النكهة الخاصة بها تقوم بدور هام كمضاد أكسدة. وأخيراً فإن بعض نواتج تفاعل *Maillard*، مثل البرودكتونات (قارن 4.4.2.4) يجب أن ينظر إليها على أنها مضادات أكسدة طبيعية فعالة.

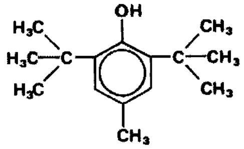
2.2.3.7.3 مضادات الأكسدة الصنعية (التخليقية) Synthetic Antioxidants

يجب على المركب الصنعي لكي يستعمل كمضاد للأكسدة أن يكون جامعاً للصفات التالية: يجب أن تكون غير سام. يجب أن يكون فعّالاً جداً في تراكيز قليلة (0.01-0.02%) يجب أن يتركز على سطح الدهن أو الزيت، ولذلك فإن مضادات الأكسدة المحبة للدهون تعد مناسبة بخاصة لمستحلبات زيت في الماء (مع قلة قيمة HLB، مثل BHA، BHT، توكوفيرولات، دوديسيل غالات). ونجد أيضاً أن مضادات الأكسدة الأكثر قطبية، مثل TBHQ وبروبيل غالات، مركبات شديدة الفعالية في الدهون والزيوت لأنها تتركز على سطح الدهون وتغدو بتماس مع الهواء. يجب أن تكون مضادات الأكسدة ثابتة في ظروف تصنيع الأغذية المعتادة، ويشار إلى هذا الثبات "بالتأثير المحمول عبر التصنيع". وفيما يلي بعض من مضادات الأكسدة الصنعية المستخدمة عالمياً.



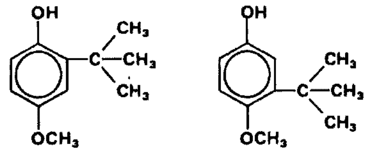
(85.3)

بروبيل (n = 2)، أوكتيل (n = 7)، دوديسيل (n = 11) غالات.



(86.3)

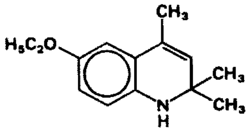
.2,6- Di-tert-butyl-p-hydrozytoluene (BHT)



(87.3)

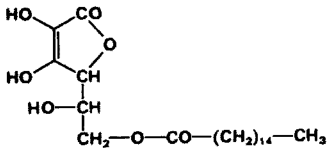
.tert-Butyl-4-hydroxyanisole (BHA)

يوجد المنتج التجاري من BHA كمزيج من متصاوغين و2 and 3-tert-butyl-4-hydroxyanisole.



(88.3)

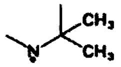
.6-Ethoxy-1,2-dihydro-2,2,4-trimethylquinoline (ethoxyquin)



(89.3)

أسكوربيل بالميتات

وقد بين مطياف ESR أن جزءاً كبيراً من اثيوكسي كوين يوجد في الزيت كجذر حر، يستقر بتكوين مثنوي الجذور. مع أن الجذر.



(90.3)

وليس المثنوي هو الذي يقوم بدور مضاد أكسدة فعّال. يستعمل TBHQ (ثالثي - بوتيل هيدروكوينون) لاستقرار زيت الصويا، لأنه مضاد أكسدة شديد القوة. إن خصائص "التأثير المحمول عبر التصنيع" لها أهمية عند استعمال BHA، TBHQ وBHT في تصنيع الأغذية. ويذكر أن مضادات الأكسدة الثلاثة السابقة قابلة للتقطير بالبخار في درجات الحرارة العالية. تنظم الحكومات عبر التضبيط استعمالات المضافات الغذائية. يسمح في أمريكا الشمالية بمزج مضادات الأكسدة ضمن حد أقصى 0.01% لأي مكون في المزيج، وبمستوى أعظمي لا يتجاوز 0.02% لمجموع مضادات الأكسدة في المزيج. تختلف من بلد إلى أخر تعليمات ضبط استعمال مضادات الأكسدة وبخاصة المستويات المسموح إضافتها.

يتم تقويم كفاءة مضاد الأكسدة بإجراء تجارب مقارنة مع استعمال "العامل المضاد للأكسدة" antioxidative factor (AF).

$$AF = I_A/I_0 \quad (91.3)$$

حيث I_A = فترة تحضين الزيت أو الدهون للأكسدة (قارن 1.1.2.7.3) بوجود مضاد للأكسدة. وI_0 = فترة تحضين الزيت أو الدهن للأكسدة بدون مضاد الأكسدة

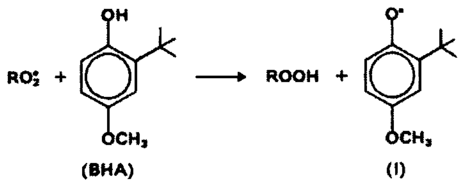
لذلك تزداد كفاءة مضاد الأكسدة مع زيادة قيمة AF. توضح البيانات الموجودة في الجدول 41.3 أن BHA يعطى كفاءة أعلى مقارنة مع BHT في عينات دهن الخنـــزير. ويمكن فهم هذه النتيجة لأن مجموعتـــي البوتيل الثالثية في جزيء BHT تعيق فراغياً إلى حد ما التفاعل مع الجذور (التفاعل 1 في الشكل 35.3). يعتمد تأثير مضادات الأكسدة على منشأ الدهن أو الزيت، ويعتمد على خطوات التصنيع المستخدمة في العزل والتنقية. لذلك فإن البيانات الموجودة في الجدول 41.3 تستخدم فقط لتوضيح الفكرة فقط.

إن مزيجاً من BHA وBHT، في تركيز معين، أكثر فعالية في إطالة زمن صلاحية الدهن أو الزيت، من أي واحد من مضادي الأكسدة عند استعماله لوحده بنفس التركيز (الجدول 41.3).

الجدول 41.3: قيم العامل المؤكسد (FA) لبعض مضادات الأكسدة (0.02%) في شحم الخنـــزير المكرر.

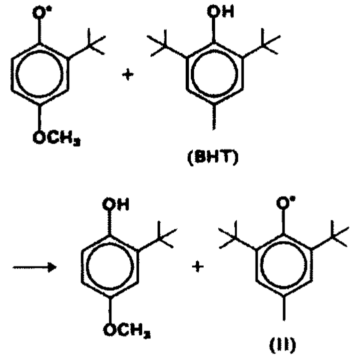
مضاد الأكسدة	AF	مضاد الأكسدة	AF
d-α-Tocopherol	5	Octyl gallate	6
dl-γ-Tocopherol	12	Ascorbyl palmitate	4
BHA	9.5	BHA and BHT[a]	12
BHT	6		

[a] أضيف كل مركب بتركيز 0.01%.



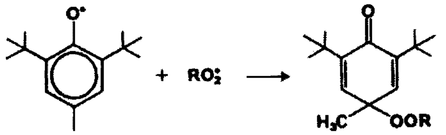
(92.3)

يمكن شرح السابق بالقول أن BHA بمشاركتها في التفاعل I (الشكل 35.3) تقوم بتزويد وسط التفاعل بجذور فينوكسي (I)، التـــي تقوم بدورها بالتآثر السريع مع الجزيء الأصلي من BHT:



(93.3)

ومن جهة أخرى، إن جذور الفينوكسي II الآتية من BHT تتفاعل أكثر مع جذر بيروكسي إضافي.



(94.3)

تزيد بروبيل غالات (PG) من كفاءة BHA وليس BHT. في حين تقوم اسكوربيك بالميتات، وهي مضادة أكسدة ضعيف بدعم النشاط المضاد للأكسدة لـــ l,d,γ-توكوفيرول.

3.2.3.7.3 المؤازرات Synergists

تسمى المواد التـــي تقوم بتعزيز فعالية مضادات الأكسدة بالمؤازرات والمثال الرئيسي ليستين، والحموض الأمينية، وحموض ستيريك، وفوسفوريك، وفوماريك، وسيتراكونيك، أي تلك المركبات القادرة على تشكيل معقدات مع أيونات المعادن الثقيلة (عوامل خالبة تقوم بحجز أو كسح المعادن النادرة)، وهذا يمكن منع بداية الأكسدة الذاتية التـــي تحفزها المعادن الثقيلة (قارن 6.1.2.7.3). تبرهن النتائج الموجودة في الجدول 42.3 على فعالية المؤازرات لحمضي ستيريك والفوسفور مع لوريل غالات. يقوم حمض سيتريك بتعزيز الفعالية المضادة للأكسدة في وجود الأيونات المعدنية الثلاثة، ويقتصر عمل حمض فوسفوريك على النحاس والنيكل ولا يعمل مع الحديد. يضاف إلى ذلك أن استعمال حمض سيتريك له فائدة لأن حمض الفوسفور يشجع على بلمرة الدهن أو الزيت في القلي العميق.

أما التأثير المؤازر للشحوم الفوسفورية فهو مختلف. فإضافة ثنائي بالميتويل فوسفاتيديل ايثانول أمين (0.1-0.2% وزناً) إلى شحم الخنـــزير يعزز من النشاط المضاد للأكسدة لـــ α-توكوفيرول، BHA، BHT وبروبيل غالات، ولا يوجد لفوسفاتيديل كولين أي نشاط. أن تفاعل حمض اسكوربيك مع جذور توكوفيرول كما هو موصوف في 2.3.7.3. هو تأثير مؤازر.

4.2.3.7.3 التأثير الداعم للأكسدة Prooxidative Effect

ينعكس النشاط المضاد للأكسدة في شروط محددة ويغدو داعماً للأكسدة. وترى المعادلة 81.3 إحدى الطرق التـي يغدو فيها α-توكوفيرول فعّالاً في إحداث فوق الأكسدة. والطريقة الأخرى عبر تشكيل جذر كرومانوكسيل في تراكيز عالية للتغلب على الخمول المذكور في 1.3.7.3 وتجريد ذرة هيدروجين من شحوم الأسيل غير المشبعة إلى مدى محدود والبدء بفوق أكسدة الشحوم. إن انعكاس هذه الفعالية غير مرغوب من الناحية الفيزيولوجية والتغذوية، ولكن يمكن منعه بمساعدات مضادات الأكسدة، مثل فيتامين C (قارن 1.2.3.7.3) الذي يقوم بإرجاع جذر كرومانوكسيل إلى α-توكوفيرول.

يغدو حمض اسكوربيك في وجود ايونات المعادن الثقيلة مثل Fe^{+3} عاملاً داعماً للأكسدة، ويقوم بإرجاع Fe^{+3} إلى Fe^{+2}، وهذا يعطي بدوره جذور أنيونات مفرطة الأكسدة أو جذر هيدروكسيل مع الأكسجين أو H_2O_2 (تفاعل فينتون، قارن 8.1.2.7.3). لوحظ أيضاً التأثير الداعم للأكسدة في أشباه الكروتين وأشباه الفلافون إذا كانت بتراكيز مرتفعة.

الجدول 42.3: الفعّل المؤازر لحمض سيتريك (C) وفوسفوريك (P) مع لوريل غالات (LG) على أكسدة الدهون والزيوت.

الإضافات إلى الدهن/ الزيت	قيم AF بعد الإضافة				
	0.01% C	0.01% P	0.01% LG	0.01%LG + 0.01% C	0.01% LG + 0.01% P
0.2 ppm Cu	0.3	0.2	0.9	4.7	4.1
2 ppm Fe	0.6	0.5	0.1	5.7	0.2
2 ppm Ni	0.5	0.6	3.0	7.0	4.4

4.7.3 تسخين الدهن أو الزيت (القلي العميق) Fat or Oil Heating (Deep Frying)

إن القلي العميق أحد طرق تحضير الأغذية المستعملة في المنـــزل وفي الصناعة، حيث تغطس اللحمه والسمك، والكعكة المحلاة (doughnut)، ورقائق البطاطا أو أصابع البطاطا في الدهن (الزيت) وتسخن لنحو 180°م، لمدة بضع دقائق، ليغدو الطعام طرياً جاهزاً للأكل. يطرأ على زيوت ودهون القلي تغيرات واسعة في خصائصها الفيزيائية والكيميائية بعد استعمالها في القلي لفترة طويلة.

تشير البيانات في الجدول 43.3 إلى أن تسخين زيت الصويا المهدرج جزئياً يسبب تفاعلات تدخل فيها الروابط المضاعفة، مما يؤدي إلى تناقص في العدد اليودي وإلى تغيرات في تركيب الحموض الدهنية (الجدول 43.3). في حالة زيت الصويا يمكن القول إن حمض لينولييك وحمض لينولينيك أكثر الحموض تأثراً ويتشكل البيروكسيدات في درجات الحرارة المرتفعة ويطرأ عليها مباشرة تشطرٌ مع تكوين مركبات هيدروكسي مما ينعكس بزيادة رقم الهيدروكسيل (الجدول 43.3). وعلى هذا فإن تعيين رقم البيروكسيد لتقويم جودة الدهن أو الزيت في القلي العميق غير ملائم.

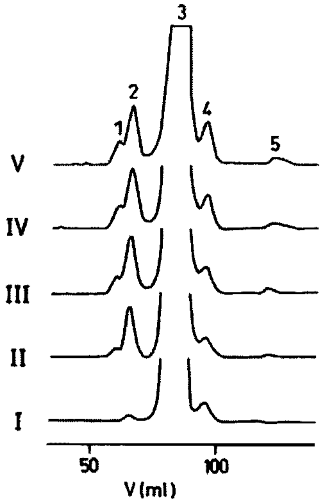
تتبلمر ثلاثي أسيل غليسيرول غير المشبعة خلال التسخين مؤدياً ذلك إلى زيادة لزوجة الدهن، ويتشكل مثنويات ومثلثيات، حيث يمكن متابعة زيادة هذه المكونات بكروماتوغرافيا التغلغل الهلامية (GPC) (الشكل 36.3).

الجدول 43.3: مميزات زيت الصويا المهدرج جزئياً قبل وبعد محاكاة القلي العميق[a]

المميزات	الزيت الطازج	الزيت المسخن
الرقم اليودي	108.9	101.5
رقم التصبن	191.4	195.9
الحموض الدهنية الحرة	0.03	0.59
رقم الهيدروكسيل	2.25	9.34
DG	1.18	2.73
تركيب الحموض الدهنية (وزن %)[b]		
14:0	0.06	0.06
16:0	9.90	9.82
18:0	4.53	4.45
18:1 (9)	45.3	42.9
18:2 (9 12)	37.0	29.6
18:3 (9,12,15)	2.39	1.67
20:0	0.35	0.35
22:0	0.38	0.38
غيرها	0.50	0.67

[a] سخن الزيت لمدة 80 ساعة (8 ساعة/يوم) بالدرجة 195°م. أضيفت دفعات من كرات قطن تحوي 75% من وزنها ماء كل 30 دقيقة (17 عملية قلي في اليوم) حتـــى يمكن محاكاة القلي العميق.

[b] الوزن % حسب على أساس حمض أولييك.



الشكل 36.3: كروماتوغرافيا التغلغل الهلامية لزيت الصويا الساخن (وفقاً لـــ Perkins و Rojo, 1987). حللت العينات (لمعرفة التركيب وشروط التسخين (انظر الجدول 41.3) مباشرة (I) وبعد 8 ساعات (II)، 24 ساعة (III)، 48 ساعة (IV)، 80 ساعة (V). 1 مثلوثات TG، 2 مثنويات TG، 3 TG، 4 DG، 5 حموض دهنية.

وتعد هذه التقنية GPC وسيلة قيمة أولية لتحليل العدد الكبير من نواتج التفاعل المتشكله خلال القلي العميق، سواء أطبقت قبل أو بعد التحليل الميتانولي للعينات. يمكن الاستمرار في إجراء التجزئة لاسترات الميتيل الموحودة من خلال تشكيل معقدات مع اليوريا، وتتجمع الحموض الدهنية الحلقية في السائل الطافي. تفصل استرات الميتيل المثنوية بـــ RP-HPLC، وتحلل بعدها

بـ GC/MS بعد إجراء مسيله لمجموعات OH. يحصل على عدد كبير من النواتج الطيارة وغير الطيارة خلال القلي العميق للزيت أو الدهن. يوجد في الجدول 44.3 أنواع التفاعلات المسؤولة عن التغيرات في بنية الزيت أو الدهن، وسنشرح بعض التفاعلات المبينة في الجدول.

الجدول 44.3: مراجعة للتفاعلات الحادثة في الزيوت والدهون المعرضة للحرارة

تسخين الزيت والدهن	التفاعل	المنتجات
1. قلي عميق بدون أغذية	بلمرة	حموض، ألدهيدات، استرات، كحولات متطايرة
	تصاوغ	ايبوكسيدات
	أكسدة تلقائية	حموض دهنية متشعبة السلسلة
		حموض دهنية مثنوية (مثلثيات)
		مركبات أحادية وثنائية الحلقة
		مركبات عطرية
		مركبات بروابط مزدوجة مفروقة
		هيدروجين، CO_2
2. قلي عميق مع أغذية	كما في 1. جميع التفاعلات الواردة تمت بالإضافة إلى الحلمهة	كما في 1 بالإضافة إلى الحموض الدهنية الحرة أحادي وثنائي أسيل غليسيرول وغليسيرول.

1.4.7.3 الأكسدة التلقائية لشحوم الأسيل المشبعة Autoxidation of Saturated Acyl Lipids

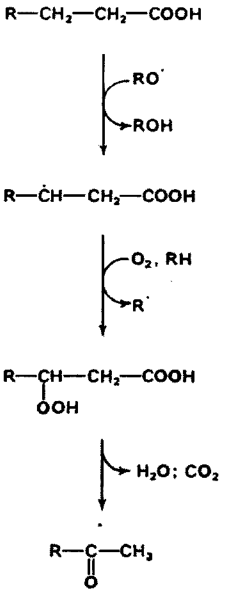
تتناقص انتقائية الأكسدة التلقائية فوق الدرجة 60°م لأنه يجري على الهيدروبيروكسيدات المتشكلة تحلل ذاتـي معطية جذور هيدروكسي وألكوسي (التفاعل RS-4 في الشكل 19.3) ذات فعّالية عالية بما يمكّنها من تجريد ذرات هيدروجين من الحموض الدهنية المشبعة.

تعطي التفاعلات السابقة العديد من المركبات ويعطي الجدول 45.3 ضمن القوائم الموجودة فيه أمثلة عنها من ألدهيدات وميتيل كيتونات تشتق من ثلاثي ستيارين. هذا ويؤدي التدرك الحراري للحموض الدهنية الحرة إلى تشكيل صنفي المركبات السابقة. تتشكل الحموض الدهنية الحرة أما بحلمهة ثلاثي غليسيريد أو بأكسدة الألدهيدات.

الجدول 45.3: المركبات الطيارة المتشكلة من تسخين تريستيارين[a]

صنف المركب	الجزء	عدد ذرات الكربون	المركبات الرئيسية
Alcohols	2.7	4–14	n-Octanol n-Nonanol n-Decanol
γ-Lactones	4.1	4–14	γ-Butyrolactone γ-Pentalactone γ-Heptalactone
Alkanes	8.8	4–17	n-Heptadecane n-Nonane n-Decane
Acids	9.7	2–12	Caproic acid Valeric acid Butyric acid
Aldehydes	36.1	3–17	n-Hexanal n-Heptanal n-Octanal
Methyl ketones	38.4	3–17	2-Nonanone 2-Heptanone 2-Decanone

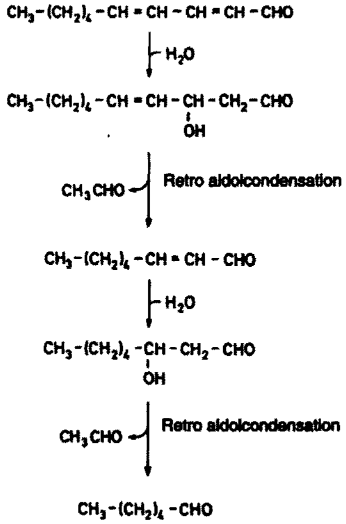
[a] سخن تريستارين في الهواء إلى الدرجة 192°م.



الشكل 37.3: الأكسدة التلقائية للحموض الدهنية المشبعة. تتضمن مراحل التفاعل المفترضة تشكيل كيتونات الميتيل.

يحصل على كيتونات الميتيل بالأكسدة بيتا المحرضة بالحرارة على أن يتبعها تفاعل نزع الكربوكسيل (الشكل 37.3). ويحصل على الألدهيدات من تشذف هيدروبيروكسيدات بآلية انقسام في الموقع β (الشكل 38.3) التـــي تحدث بصورة غير انتقائية في درجات الحرارة العالية (قارن الفرق مع 9.1.2.7.3).

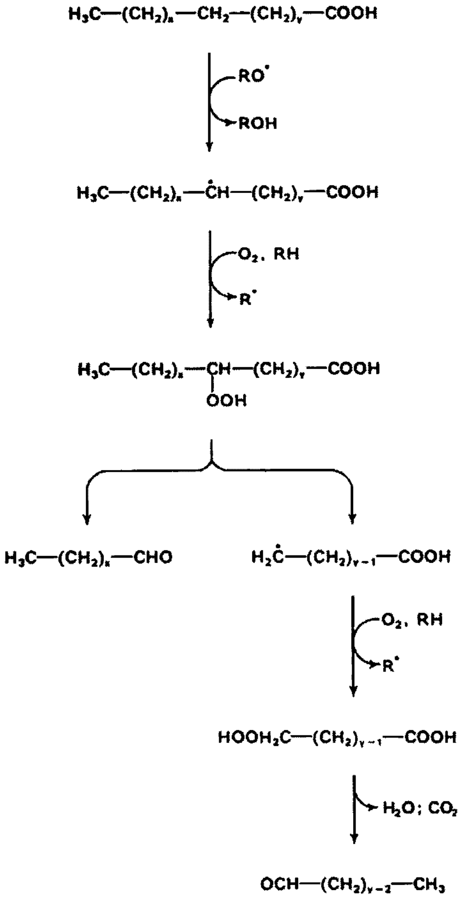
يسهل تدرك الألدهيدات غير المشبعة ذات الرابطة المضاعفة المتقارنة مع مجموعة الكربونيل خلال عملية القلي العميق (المعادلة 95.3). وتؤدي إضافة الماء إلى تشكيل 3-هيدروكسي ألدهيد الذي ينشطر بتكاثف الألدول المحفز بالحرارة ومن الأمثلة على هذه الآلية تدرك (Z,E)-6,2-نونادايينال إلى (Z)-4-هبتينال وأسيت ألدهيد وتشطر 4,2-ديكادين إلى 2-أوكتينال وأسيت ألدهيد.



(95.3)

إن بعض المركبات المتطايرة هي مصادر رائحة هامة، وبالذات (Z,E)- و(E,E)-4,2-ديكادايينال المسؤولين عن النكهة

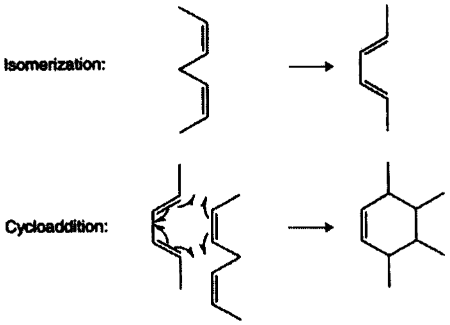
السارة للقلي العميق (قارن 7.2.5). تتكون الألدهيدات السابقة بالتدرك الحراري لحمض لينوليك لذلك تعطى الزيوت والدهون التـــي تحوى هذا الحمض رائحة أفضل خلال القلي العميق من الدهون المهدرجة. وإذا سخن الدهن لفترة طويلة تعطى المركبات المتطايرة الناتجة رائحة غير مرغوبة.



الشكل 38.3: الأكسدة التلقائية للحموض الدهنية المشبعة. تتضمن مراحل التفاعل المفترضة تشكيل كيتونات الميتيل.

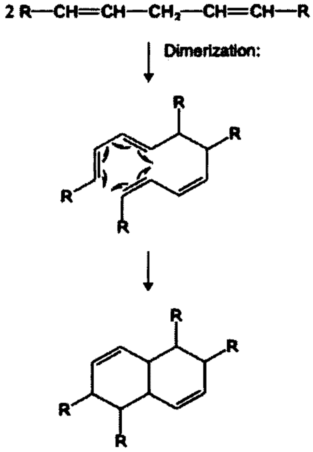
2.4.7.3 البلمرة Polymerization

تتصاوغ في شروط القلي العميق الحموض الدهنية المختلفة بالروابط المضاعفة (isolenic) لتعطي حموضاً دهنيةً متقارنة تتأثر بعملية إضافة حلقية في 4,1- لتعطي ما يسمى معقدات *Diels - Alder* (انظر المعادلة 96.3).



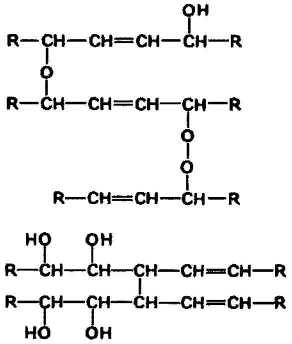
(96.3)

تُقصّرُ السلسلة الجانبية لمشتقات سيكلوهكسان رباعية الاستبدال بالأكسدة إلى مجموعات أوكسو أو هيدروكسي أو كربوكسي. كما تتعرض حلقة سيكلوهكسين إلى نزع مباشر للهيدروجين وتتحول إلى حلقة عطرية، ويتشكل بالتالي مركبات لها علاقة بحمض بنـــزويك. وتطرأ تغيرات على جذور الحمض الدهنـــي أو جذور ثلاثي أسيل غليسيرول المتشكلة بتجريد الهدروجين في غياب الأكسجين وتتحول إلى مثنوي يتحول إلى بنية حلقية.



(97.3)

ونجد أن وجود الأكسجين يؤدي إلى تشكيل بوليميرات فيها روابط أثير وبيروكسيد، ويمكن أن تضم مجموعات هيدروكسي أوكسو أو ايبوكسي وقد ميزت البنيات الآتية من ضمن غيرها.



(98.3)

إن المركبات السابقة غير مرغوبة في الزيت أو الدهن الذي تعرض إلى القلي العميق لأنها تنقص وبصورة دائمة خصائص نكهة الزيت والدهن كما تسلك مجموعات HO فيها كأنها عوامل خفض سطحي، أي أنها تشكل رغاوي.

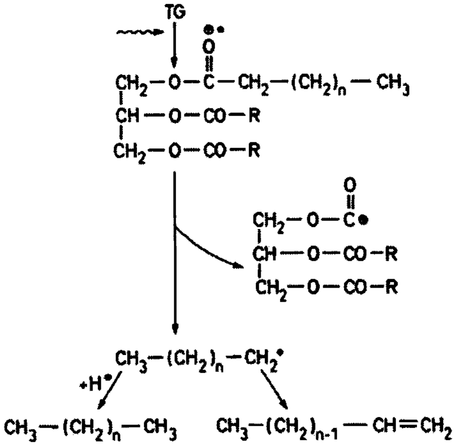
الجدول 46.3: الثبات النسبـــي لمختلف الدهون والزيوت في القلي العميق (RSDF)

الزيت/الدهن	RSDF	الزيت/الدهن	RSDF
عباد الشمس	1.0	جوز الهند	2.4
بذور اللفت	1.0	شحم البقر الصالح للأكل	2.4
صويا	1.0	زيت صويا مهدرج	2.3
الفول السودانـــي	1.2	زيت الفول السودانـــي	4.4
النخيل	1.5	مهدرج	
شحم الخنـــزير	2.0		
دهن الزبدة	2.3		

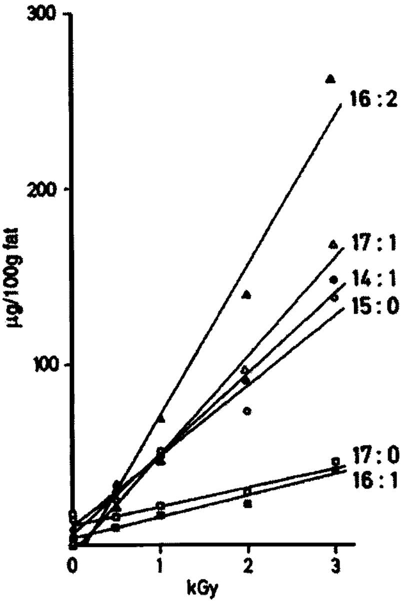
إذا تجاوزنا العيب الحاصل في الرائحة والطعم للزيت والدهن المعرض إلى التسخين لفترة طويلة يعد الزيت فاسداً إذا بلغ فيه مستوى الحموض الدهنية المؤكسدة غير الذوابة في آثير البترول ≤ 1% (أو ≤ 0.7 في درجة حرارة تدخين ≤ 170°م). تختلف الزيوت والدهون في ثباتها تجاه الحرارة، فيزداد ثباتها بهدرجة الروابط المضاعفة.

5.7.3 التحلل بالإشعاع Radiolysis

تتشكل جذور الألكيل وأسيلوكسي خلال التحلل الإشعاعي لشحوم الأسيل، ولا تلبث أن تتفاعل بعدها معطية مركبات طيارة. ويعد تشكيل الألكانات والألكنات التـــي ينقصها ذرة أو ذرتـــي كربون عن ثمالة الأسيل الأصلي مكان اهتمام لكشف التشعيع (الشكل 39.3).



الشكل 39.3: تشكل الألكانات و1-ألكنات خلال التحلل بالإشعاع لثلاثي أسيل غليسيرول المشبع.

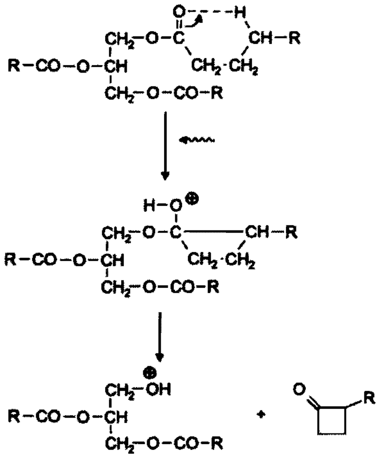


الشكل 40.3: زيادة تركيز الهيدروكرونيات وعلاقتها بالجرعة الشعاعية عند تشعيع لحم الفروج (بحسب *Nawar* وآخرون 1990).

إن الدلائل المقترحة لمعرفة اللحم المشعع هي الهيدروكربونات 14:1، 15:0، 16:1، 16:2، 17:0، 17:0، التـــي تتشكل من

التحلل الإشعاعي لحمض بالميتيك، أولييك وستياريك. وقد برهن أن تراكيزها تزداد في الدهن مع زيادة الجرعة الإشعاعية، ومثالها لحم الدواجن في الشكل 40.3.

تستعمل مجموعة أخرى من المركبات كدلائل على التشعيع، وهي ألكيل سيكلوبوتانونات، وتنتج من ثلاثي أسيل غليسيريد (قارن المعادلة 99.3)، ولا تتشكل بتسخين اللحم أو بالأحياء الدقيقة. وفي لحم الفروج الذي تعرض إلى جرعة شعاعيه 1 kGy، أمكن كشف 0.72 μg من 2-دوديسيل سيكلو بوتانون في كل غرام من الشحم. وهذا الدليل ثابت لأنه لم يتناقص خلال 18 يوماً إلا بمقدار 15% فقط.



(99.3)

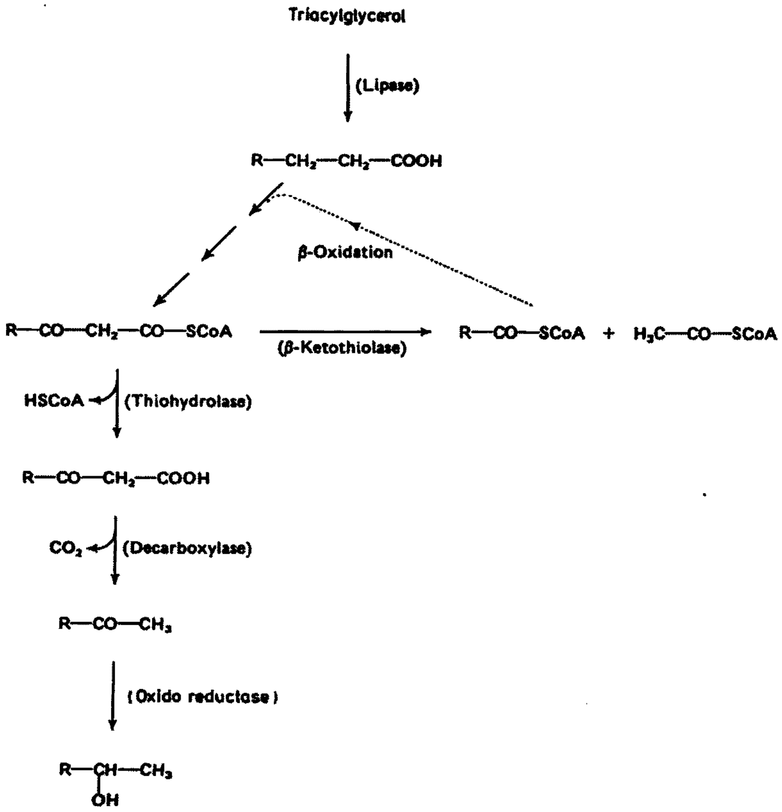
تبلغ قوة الجرعة الإشعاعية المستخدمة لإزالة تلوث اللحوم والبهارات بين 3-30 kGy. ولذلك يتوقع حدوث التفاعلات الكيميائية المذكورة. ويستعمل في معالجة الخضار والفاكهة جرعات أقل كما في الأمثلة الآتية: إزالة تلوث الفاكهة والمكسرات (0.5-0.15 kGy)، تثبيط تبرعم البطاطا والبصل والثوم (0.2-0.15 kGy)، تأخير نضج الموز والمانغو والبابايا (0.12-0.75 kGy). وهذا ما يجعل الكشف الكيميائي للإشعاعات في هذه الأغذية هامة شديدة الصعوبة.

6.7.3 التدرك الميكروبي لشحوم الأسيل إلى ميتيل كيتونات

Microbial Degradation of Acyl Lipids to Methyl Ketones

يقوم بعض الفطور بتدريك الحموض الدهنية ذات السلسلة القصيرة والمتوسطة الموجودة في دهن الحليب وزيت النخيل وجوز الهند إلى ميتيل كيتونات. ومن الفطور القادرة على القيام بذلك نذكر: عدداً من أنواع المِكْنَسية *Penicillium*، الرشاشية *Aspergillus*، وبعض أنواع الفطريات الزقية *Ascomycetes*، فطور طحلبية *Phycmycetes*، الفطور الناقصة *fungi imperfecti*.

تقوم الأحياء الدقيقة أولاً بالحلمهة الأنزيمية لثلاثي غليسيريد (قارن 1.7.3) وبعدها تُدَرَّك إلى حموض حرة بمسار الأكسدة بيتا (الشكل 41.3). وتتحول الحموض الدهنية الأقل من 14 ذرة كربون إلى ميتيل كيتونات تحتوي هيكلاً كربونياً أقل بذرة كربون واحدة من الحموض الدهنية التـــي أتت منها. والواضح ظاهرياً أن نشاط ثيوهيدرولاز في الفطور المذكورة أعلى من نشاط β-كيتوثيولاز. وهذا ما يؤدي إلى حدوث حلمهة استرية بدلاً من الانقسام الكبريتـــي (thioclastic) للثيواستر في حمض β-كيتو (راجع كتاب في الكيمياء الحيوية). ويطرأ على حموض β-كيتو المحررة نزع كربوكسيلي أنزيمي سريع، ويختزل جزء من ميتيل كيتونات إلى ما يقابلها من الكحولات الثانوية.



الشكل 41.3: التدرك بالفطور لمركبات ثلاثي أسيل غليسيرول إلى ميتيل كيتونات (بحسب *Kinsella* و*Hwang*، 1976).

ترتفع قيم عتبة الرائحة لمركبات ميتيل كيتونات بصورة ملموسة عن تلك القيم العائدة للألدهيدات (قارن الجدول 32.3، والجدول 47.3). ومع ذلك تستعمل كمكونات رائحة وبخاصة في نكهات الجبنة المنضجة بالأعفان (قارن 3.8.2.10). ويذكر إن ميتيل كيتونات في زيت النخيل وجـوز الهند أو في دهن الحليب تعطي نكهة غير مرغوبة ولا سارة يشار إليها "بعطر الزَّنَخ".

الجدول 47.3: الخصائص الحسية لمركبات ميتيل كيتونات.

المركب	وصف الرائحة	عتبة الرائحة (ppb، في الماء)
2-بنتانون	فاكهة، تشبه الموز	2300
2-هكسانون		930
2-هبتانون	عطري، عشبـي	650
2-أوكتافون	زهري، منعش	190
2-نونانون	زهري، دهنـي	190

8.3 المقومات غير قابلة للتصبن* Unsaponifiable Constituents

بغض النظر عن بعض الاستثناءات تحوي الزيوت والدهون مركبات غير قابلة للتصبن بين 0.2-1.5%، (الجدول 48.3)، وتعزل من محلول الصابون (الأملاح القلوية للحموض الدهنية) بالاستخلاص بالمذيب العضوي.

تضم المادة غير القابلة للتصبن هيدروكربون، ستيرويدات، توكوفيرولات، وأشباه الكاروتين. وبالإضافة إلى ما سبق يمكن إن نجد فيها مضافات الزيت مثل الزيت المعدنـــي، مواد ملدنة، أو بقايا مبيدات.

الجدول 48.3: كمية المواد غير القابلة للتصبن في مختلف الزيوت والدهون.

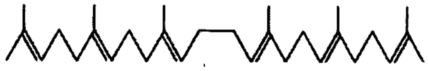
الزيت/الدهن	المواد غير قابلة للتصبن (وزن %)	الزيت/الدهن	المواد غير قابلة للتصبن (وزن %)
صويا	1.2-0.6	اللفت	1.1-0.7
عباد الشمس	1.2-0.3	Shea	10.0-3.6
كوكا	0.3-0.2	شحم الخنـــزير	0.2-0.1
فول سودانـــي	0.2-4.4	سمك القرش (منقى)	17-15
الزيتون	0.4-1.1	سمك الرنكة (منقى)	1.0-0.7
النخيل	0.3-0.9		

ويمثل كل فئة من المركبات في المادة غير قابلة للتصبن عدداً من المكونات وضحت بنياها وخصائصها خلال العقد أو العقدين الماضيين، وهذا يعكس التقدم الحاصل في الكيمياء التحليلية للزيوت والدهون.

وتهدف الدراسات التـــي تمت لتوضح مكونات وبنيات المادة غير قابلة للتصبن إلى الرغبة في إيجاد مركبات يمكن أن تستخدم كدليل معتمد لتمييز هوية الزيت أو الدهن.

1.8.3 هيدروكربونيات (الفحوم الهيدروجينية) Hydrocarbons

تحوي جميع زيوت الطعام هيدروكربون ذات عدد فردي أو زوجي من ذرات الكربون (C_{35} - C_{11}). ويعد الزيتون والرز وزيت السمك غنية بخاصة في هذه الفئة من المركبات، والمكون الرئيسي للهيدروكربونات في زيت الزيتون (1-7غ/كغ) وفي زيت الرز (3.3غ/كغ) هو ثلاثي تربين خطي (C_{30}) يسمى سكوالين:



(100.3)

ويستخدم هذا المركب كدليل تحليلي لزيت الزيتون (قارن الجدول 24.14).

يوجد السكوالين بتراكيز أعلى في زيت كبد السمك، وكمثال زيت كبد السمك القرش يحوي حتـــى 30% سكوالين و7% بريستان (2,6,10,14-رباعي ميتيل بنتاديكان) مع بعض من فيتان (3,7,11,15-رباعي ميتيل هكساديكان).

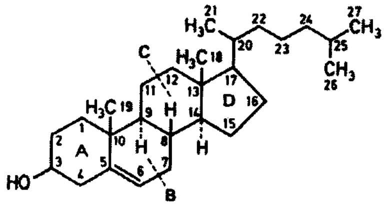
3.8.2 الستيرويدات Steroids

تحوي المادة غير القابلة للتصبن من دهون الطعام سلاسل من ثلاثي تربينات حلقية تتعلق بنياها بالستيرويدات. ويأتـــي في مقدمتها من الناحية الكمية 3β-هيدروكسي ستيرويدات. إلا أن طيف الستيرولات النباتية واسع ولا يحوي فقط ديسميتيل ولكن أيضاً 4-ميتيل و4,4-ثنائي ميتيل ستيرولات.

* تنتمي إلى هذه الفقرة الكحولات الحرة العليا الموصوفة تحت 2.6.3 وكذلك شحوم الالكوكسي منـــزوعة الأسيل.

1.2.8.3 البنية والتسمية Structure, Nomenclature

يتكون هيكل الستيرويدات من تكاثف أربع حلقات A، B، C، D. توجد الحلقات الثلاث الأولى في هيئة كرسي، بينما توجد عادة الحلقة D بوضع مستوي. وإن الحلقتين B مع C، والحلقتين C مع D، يمكن أن تنصهر بهيئة مفروق، والحلقتين A وB إما يمكن أن تنصهر بهيئة مفروق وإما بهيئة مقرون.



(101.3)

لا يتم التصاوغ في الهيئة الفراغية عند انصهار الحلقتين A وB من مركب cholest-5-ene-3-β-ol (الالكوليستيرول، قارن 101.3) لأن الموقع C-5 رابطة مضاعفة.

من المتعارف عليه أن الترتيب الموضعي الفراغي للإبدال وذرات الهيدروجين متعلق بزاوية مجموعة الميتيل المتصلة بالكربون العاشر. إذا احتوى المستوى الحلقات الأربع فيفترض أن يكون مستوى هذه الصفحة، ويكون البديل في الكربون العاشر وفق التعريف فوق المستوى. ويشار إلى جميع الإبدال تحت المستوى بخطوط متقطعة. ويقال عنها إنها موجة نحو α ولها هيئة مفروق. وتعرف المبادلات فوق المستوى بأنها موجة نحو β وتظهر روابطها بخطوط مصمتة، وتكون مجموعة الميتيل على الكربون العاشر بهيئة مقرون.

وفي الالكوليستيرول (قارن المعادلة 101.3) تجد مجموعة OH، ومجموعة الميتيل على الكربون C-13، المجموعة الجانبية C-17، وذرة الهيدروجين على C-8، كلها موجهة نحو β (الهيئة المفروقة). بينما ذرات الهيدروجين على C-9، C-14، C-17، كلها موجه نحو α (الهيئة المفروقة). يشار إلى الستيرويدات التـــي لا تحوي ميتيل في الموضع C-4 باسم ديسميتيل ستيرويدات.

2.2.8.3 ستيرويدات الأغذية الحيوانية Steroids of Animal food

1.2.2.8.3 كوليسيترول Cholesterol

يحصل على الكوليسيترول (قارن المعادلة 101.3) بالاصطناع الحيوي من السكوالين (انظر كتاب في الكيمياء الحيوية)، وهو ستيرويد رئيسي في الثدييات ويوجد في الشحوم في شكل حر أو مؤستر مع حموض دهنية مشبعة أو غير مشبعة. ويضم الجدول 49.3 كمية الكوليستيرول في بعض الأغذية.

الجدول 49.3: محتوى الالكوليستيرول لبعض الأغذية.

الغذاء	الكمية (ملغ /100 غ)
دماغ العجل	2000
صفار البيض[a]	1010
كلية الخنـــزير	410
كبد الخنـــزير	340
الزبدة	330-215
لحم الخنـــزير الأحمر	70
لحم البقر الأحمر	60
سمك الهلبوت (سمك مفلطح)	50

[a] بياض البيض خالي الكوليسترول.

تتسارع الأكسدة الذاتية للكوليستيرول بعدة مرات بجذور بيروكسي الناتجة من الحمضين الدهنيين 18:2 و18:3، وتستمر خلال مرورها بالمركبات الوسطي 3β-هيدروكسي كوليست-5-en-7α- و7β-هيدروبيروكسيدات، ومنها المصاوغ الصنوي-7β الأكثر ثباتاً لأنه موجود بما يقارب الهيئة الاستوائية، ويتشكل دائماً. تعطى الأكسدة الحساسة للفوتونات مع الكوليستيرول (التفاعل مع الأكسجين الوحيد)، وبخلاف مع الأكسدة التلقائية، 3β-هيدروكسي كوليست-5-en-α- 6هيدروبيروكسيد.

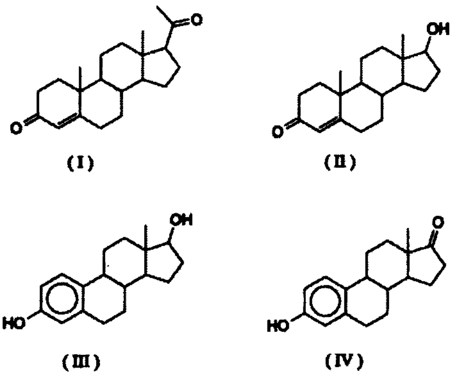
ومن ضمن المشتقات العديدة التـــي يحصل عليها من استمرار تدرك هيدروبيروكسيدات نحصل على: كوليست5en-3β و7α- ديول، كوليست-5en-3β- و7βديول، و3β-هيدروكسي كوليست-5-en-7-one، و6,5β-ايبوكسي-5β-كوليستان-3β-ol و5α-كوليستان-3β- و6,5β-تريول، وهي مركبات ميزت على أنها منتجات رئيسية، وتسمى باسم "أوكسي كوليستيرولات"، التـــي كشفت كمكونات جانبية لبعض الأغذية (مجفف صفار البيض، مسحوق الحليب الكامل، زيت الزبدة، اللحمة المعرضة للحرارة). والواقع يصعب إجراء التحليل الكمي لمنتجات الأكسدة هذه لحدوث فقد ملموس عند إجراء تنظيف للمستخلص المُحلل، وكمثال حالة كوليستان ثلاثي أول القطبـــي. يضاف إلى ذلك سهولة حدوث خادعات. ولهذه الأسباب فإن الأرقام الكمية الموجودة في النشرات هي قيم تقريبية.

يكوّن الكوليستيرول في الأحياء الحيوانية نقطة البداية لاصطناع الستيرويدات الأخرى مثل هرمونات الجنس والحموض الصفراء. وتظهر التحاليل التـــي تمت باستعمال GC-MS والمقايسات المناعية الإشعاعية إن من ضمن هرمونات الجنس يبرز البروجيستيرون (I في المعادلة 102.3) من أكثرها وفرة في الأغذية الحيوانية، حيث يتركز في الطور الدهنـــي، مؤدياً إلى ارتفاع تركيزه في الزبدة (الجدول 50.3). توجد آثار من هذه الستيرويدات في الأغذية النباتية. وميز المركبات تيستوستيرون (II في المعادلة 102.3) 17,3-استراديول (III) و17-استرون (IV) من ضمن هرمونات الجنس التـــي ميزت كمكونات طبيعية ضئيلة في اللحم والحليب ومنتجاتهما.

الجدول 50.3: البروجستون في الأغذية.

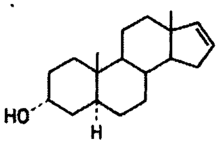
الغذاء	البروجستون (ميكرغرام/كغ)
لحم البقر، ذكر (الأجزاء المأكولة)[a]	5 - 0.01
لحم البقر، أنثى (الأجزاء المأكولة)[a]	40 - 0.5
خنـــزير (عضلات)	1.8 - 1.1
دجاج	0.24
ديك حبش	8.18
بيض دجاج	43.6 - 12.5
حليب مقشود (0.1% دهن)	4.6 - 1.3
حليب كامل (3.5% دهن)	12.5 - 9.5
قشدة (32% دهن)	73 - 42
زبدة (82% دهن)	300 - 133
جبن غودا (29% دهن)	44
بطاطا	5.1
قمح	2.9 - 0.6
زيت جذين الذرة	0.3
زيت العصفر	0.7

[a] الأجزاء المأكولة



(102.3)

تعطى منتجات استقلاب الكوليستيرول التـــي تشمل على C_{19}–ستيرولات رائحة خاصة بلحم الخنـــزير البري boar. وقد ميز منها خمسة مكونات رائحة (الجدول 51.3): 5α-أندروست-16-en-3α-ol (المعادلة 103.3) والذي وُجِد أيضاً في الكمأة.



(103.3)

الجدول 51.3: ستيرويدات C_{19} نشيطة الرائحة.

المركب	عتبة الرائحة (ملغ/كغ زيت)
5α-Androst-16-en-3-one	0.6
5α-Androst-16-en-3α-ol	0.9
5α-Androst-16-en-3β-ol	1.2
4,16-Androstadien-3-one	7.8
5,16-Androstadien-3β-ol	8.9

2.2.2.8.3 فيتامين Vitamin D

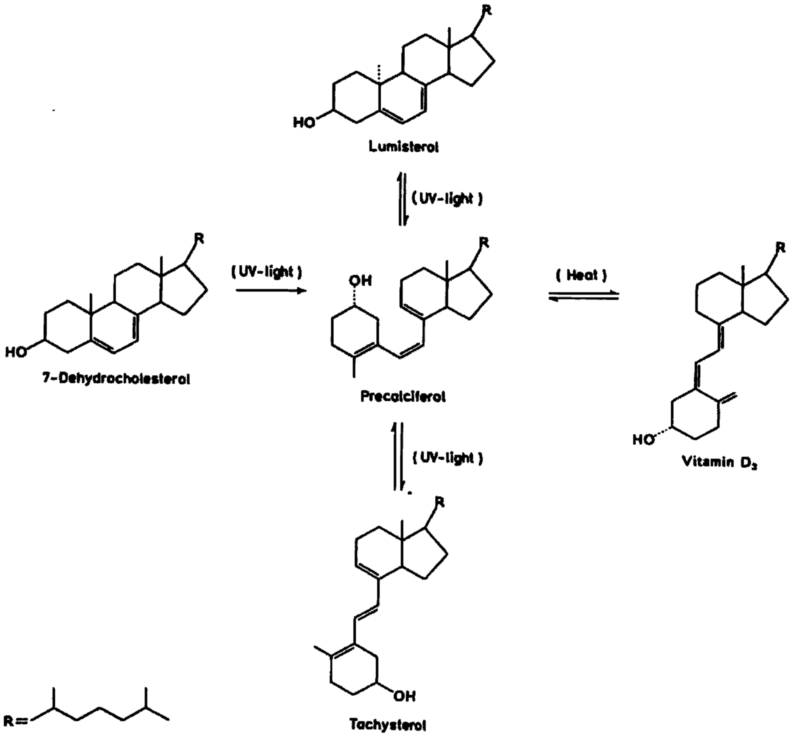
يتشكل كولي كالسيفيرول (فيتامين D_3) بالتحليل الضوئي لـــ 7-ديهايدروكوليسترول، وهو طليعة في الاصطناع الحيوي للكوليستيرول. وكما يشاهد في الشكل 42.3 تقوم إشعاعات UV بفتح الحلقة-B، ويتشكل طليعة كالسيفيرول، الذي يتصاوغ إلى فيتامين D_3 عبر إعادة ترتيب الرابطة المضاعفة التـــي تتأثر بالحرارة. ينتج من هذا التفاعل منتجات ثانوية، مثل لومي ستيرول وتاشي ستيرول، التـــي لا تملك فعالية كفيتامين D. يتحول كولي كالسيفيرول إلى الهرمون الفعّال 25,1-ثنائي هيدروكسي-كولي كالسيفيرول، بتفاعل اضافة هيدروكسيل في الكبد والكلية.

ويأتـــي أكبر جزء من 7-دي هايدروكوليستيرول من مدخول الطعام ويتراكم في الجلد، ويتحول بالضوء فوق البنفسجي إلى فيتامين D_3. وتتعرض الفقرة 2.2.6 إلى وجود فيتامينات D وأهميتها الفيزيولوجية.

يوجد أرجوستيرول (ergosta-5,7,22,trine-3β-ol) في الخميرة والأعفان والأشنيات، وهو طليعة لفيتامين D_2. ويخدم كدليل على التلوث بالفطور. وقد اقترح حد للتحمل 15 ملغ/كغ للمواد الصلبة من منتجات البندورة.

3.2.8.3 الستيرويدات النباتية Plant Steroids (Phytosterols)

تعرف الستيرولات والستانولات (المنتجات المهدرجة للستيرولات) التـــي توجد في النباتات باسم الستيرويدات النباتية وأفضل ما يمثلها ديسميتيل ستيرولات في الفقرة 1.3.2.8.3.



الشكل 42.3: التحولات الكيميائية الضوئية لطليعة فيتامين D_3.

الستيرولات النباتية في موقع اهتمام للتغذويين والفيزيولوجيين لأنها تخفض تركيز الكوليستيرول، وLDL في بلاسما الدم (قارن 2.1.5.3). فتقوم بتثبط امتصاص الكوليستيرول، ويصل هذا الفعل إلى تأثير معتد مع تناول 1 غ في اليوم من الستيرولات النباتية. وقد أغنيت أنواع المارغرين بالستيرولات النباتية لأن مدخول الإنسان اليومي في الحالات الطبيعية 200-400 ملغ/يوم. لا تذوب الستيرولات الحرة في الدهون إلا قليلاً لذلك تستعمل استرات الستيرول في إنتاج المارغرين. تحلمأ استرات الستيرول في الجهاز الهضمي. والمادة الأولية للاستخلاص الستيرولات النباتية هي الزيوت النباتية وزيت الصنوبر (تال السويد — صنوبر)، الذي تتجمع فيه الستيرولات كمنتج ثانوي في صناعة الورق واللب. زيت الصنوبر غنـــي بالفايتوستانولات وخاصة بيتا سايتو ستانول.

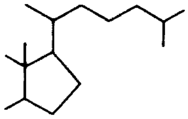
الجدول 52.3: متوسط تركيب الستيرولات في الزيوت النباتية[a]

المكون	عباد الشمس	فول السوداني	صويا	بذرة القطن	ذرة	زيتون	نخيل
Cholesterol	0.5	6.2	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Brassicasterol	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Campesterol	242	278	563	276	2655	19	88
Stigmasterol	236	145	564	17	499	0.5	42
β-Sitosterol	1961	1145	1317	3348	9187	732	252
Δ^5-Avenasterol	163	253	46	85	682	78	0.5
Δ^7-Stigmasterol	298	0.5	92	0.5	96	0.5	51
Δ^7-Avenasterol	99	34	63	18	102	30	0.5
24-Methylene-cycloartenol	204	0.5	53	0.5	425	580	0.5

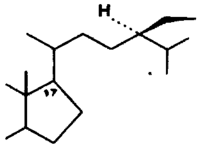
[a] القيم mg/kg

1.3.2.8.3 ديسميتيل ستيرولات Desmethylsterols

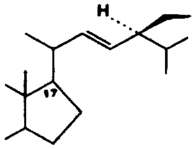
يعد الكوليستيرول منذ زمن طويل دليلاً على وجود الدهون الحيوانية، ولكنه يوجد بمقادير بسيطة في النباتات (الجدول 52.3). توجد كامبـــي-، ستيكما- وسايتو سيترول بصورة سائدة في الجزء السيترولي لبعض الزيوت النباتية، وبناؤها الكيميائي ينتسب إلى الكوليستيرول، ولا يتغير فيها سوى السلسلة الجانبية على الكربون 17. وتوضح القطع البنيوية (الحلقة D والسلسلة الجانبية) الفروق الكائنة بينها (المعادلات 104.3 إلى 107.3).



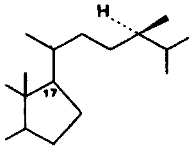
Cholesterol (104.3)



β-Sitosterol (24-α-ethyl-cholesterol) (105.3)

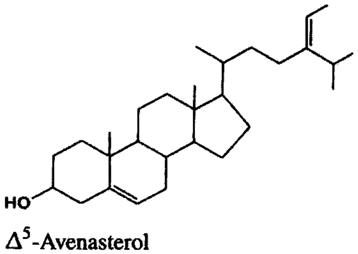


Stigmasterol (double bond at C-22) (106.3)



Campesterol (24-α-methyl-cholesterol) (107.3)

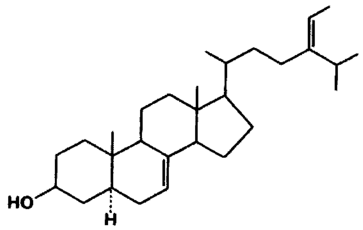
Δ^5-أفينتا ستيرول هو مشتق سيتوستيرول:



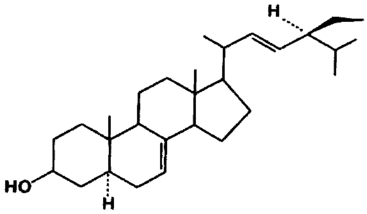
Δ^5-Avenasterol (108.3)

إن ستيرويد يشبه أفينا ستيرول يحتوي مجموعة اثيليدين وله نشاط مضاد للأكسدة في درجة الحرارة المستعملة في القلي العميق، لأنه في هذه الشروط يستطيع جذر بيروكسيل أن يجرد ذرة هيدروجين من هذه المجموعة.

بالإضافة إلى Δ^5-ستيرولات، يوجد Δ^7-ستيرولات في شحوم النبات، وكمثال:



Δ7-Avenasterol (109.3)



Δ7-Stigmasterol (110.3)

تحوي شحوم النبات 0.15-0.9% ستيرولات، ويمثل سايتوستيرول المكون الرئيسي (الجدول 52.3). لكي يمكن استعراف خلائط الدهن (الزيت)، فإن البيانات على الستيرويدات السائدة يعبر عنها كحاصل قسمة (الزيوت). كمثال يتم تعيين نسبة ستيكما ستيرول/كامبــي ستيرول حتــى يمكن كشف الغش في زبدة الكاكاو. وهذه النسبة، كما يبين الجدول 52.3، أقل بصورة يعتد بها في عدد من بدائل زبدة الكاكاو عنها في زبدة الكاكاو الصافية. يجب تعيين جزء من الستيرولات النباتية مثل سايتو وكامبــي ستيرول حتــى يمكن كشف وجود الدهون النباتية في الدهون الحيوانية.

الجدول 53.3 نسبة ستيكما ستيرول إلى كامبــي ستيرول في مختلف الدهون.

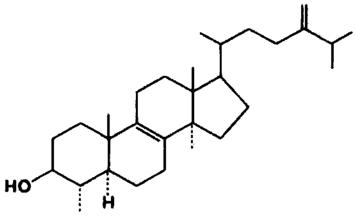
الدهن	الستيرولات (غ/كغ)	% ستيكما ستيرول / % كامبــي ستيرول
زبدة الكاكاو	1.8	3.5-2.8
تينكاوانج[a]	2.15	0.55-0.42
زيت سال (Sal)[a]	3	0.98
إليكسو 30-90[b]	1.15	-d
زيت النخيل	0.67	0.43
زيت بذرة النخيل	0.81	1.28
كوكلين[c]		0.38
كوبين[c]		0.56
زيت الفول السوداني المهدرج	0.75	1.47
زيت جوز الهند		0.72
كوبرين[c]		0.60-0.31

[a] بديل زبدة الكاكاو (قارن 3.2.2.3.14).
[b] الاسم التجاري sheasterol.
[c] الاسم التجاري لبدائل زبدة الكاكاو من الجزء الأوسط لزيت النخيل وزبدة shea.
[d] لا تحوي ستيكما ستينول.

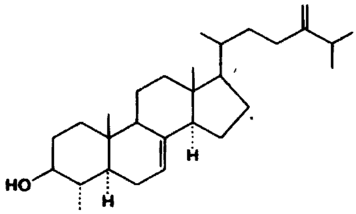
2.3.2.8.3 ميتيل وثنائي ميتيل ستيرولات Methyl- and Dimethylsterols

توجد الستيرولات التــي يكون فيها توجيه مجموعات الميتيل في الكربون الرابع في الوضع α في الزيوت نباتية المنشأ،

ومركباتها الرئيسية هي:

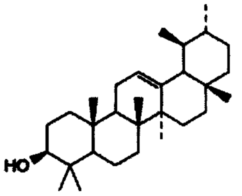


(111.3) 4α, 14α-Dimethyl-24-methylene-5α-cholest-8-en-3β-ol (Obtusifoliol)

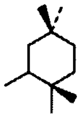


(112.3) 4α-Methyl-24-methylene-5α-cholest-7-en-3β-ol (Gramisterol)

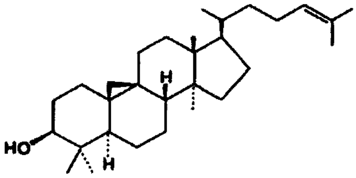
كشفت الدراسات التي استعملت فيها الكروماتوغرافيا الغازية/مطياف الكتلة عن وجود 4,4-ثنائي ميتيل ستيرولات في الجزء الستيرويدي لكثير من الزيوت النباتية:



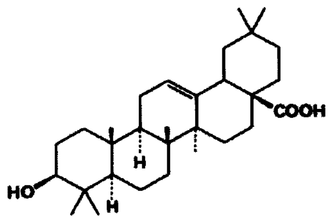
(113a.3) α-Amyrine



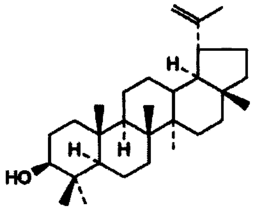
(113b.3) β-Amyrine



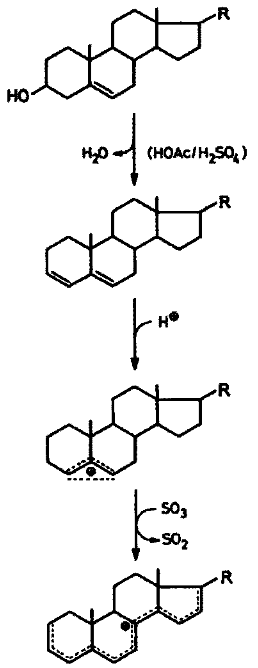
(114.3) Cycloartenol



(115.3) **Oleanolic acid**



(116.3) Lup-20(29)-en-3β-ol (Lupeol)



Pentaenyl cation ·(λM : 620 nm)

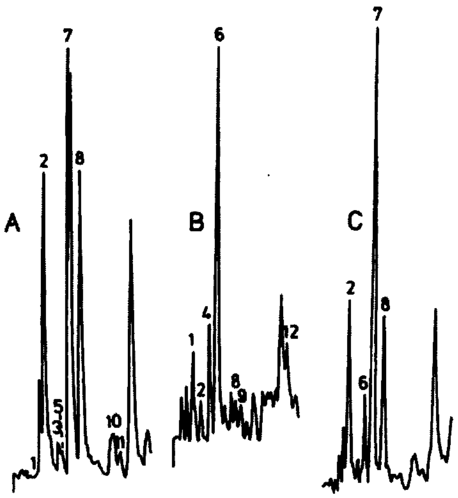
الشكل 43.3: التفاعلات المكتنفة في تطوير اللون لكشف الالكوليستيرول بحسب *Lieberman-Burchard*.

من المعروف من زمن إن حمض أوليناليك (Oleonalic) مكون لزيت الزيتون. تعد ميتيل وثنائي ميتيل ستيرولات مكونات هامة في تمييز الدهون والزيوت (قارن الشكل 44.3).

4.2.8.3 التحليل Analysis

يتم التعيين الكمي للستيرولات باستخدام تفاعل *Lieberman-Burchard*، وفيه يتفاعل مزيج من حمض الخل الثلجي مع حمض الكبريت المركز مباشرة مع الزيت أو الدهن أو مع الجزء غير القابل للتصبن. وقد طورت عدة تعديلات على الطريقة الأساسية اعتماداً على الستيرويد والعامل المؤكسد المستعمل، وتؤدي جميعها إلى إعطاء لون أخضر أو أحمر. ويزداد التفاعل

حساسية عندما يستبدل العامل المؤكسد SO_3 بأيون Fe^{3+}.



الشكل 44.3: فصل كروماتوغرافي غازي لجزء كحول تريترين من كوبرين (A) وزبدة الكاكاو (B)، زبدة الكوكاو + 5% كوبرين (C) (بحسب *Gegion and Staphylakis*، 1985). *1*. لانوستيرول، *2*. β-أميرين، *3*. بوتيروسبيرمول، *4*. 24-ميتلين لانوستيرول، *5*. باركول، *6*. أرتينول الحلقي، *7*. α-أميرين، *8*. لب-20(29)20-en-3β-أول، *9*. 24-ميتلين أرتينول الحلقي، *10*. ψ-تاراكزا ستيرول، *11*. تاراكزا ستيرول، *12*. برانول الحلقي.

يعتمد تحويل الستيرولات إلى حامل اللون على تتابع التفاعل في الشكل 43.3. وكما هو واضح فإن هذه الطريقة قابلة للتطبيق فقط على الستيرولات المحتوية رابطة مضاعفة، مثل الحلقة β في الالكوليستيرول.

تفصل الستيرولات كمشتقات 5,3-ثنائي نتروبنـــزويك باستخدام كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة، وتعين كمياً بعد تفاعلها مع 3,1-ثنائي أمينو بروبان وبحساسية عالية على هيئة معقدات *Meisenheimer*. وتحلل الستيرولات وكحولات ثلاثية التربين بالكروماتوغرافيا الغازية بعد مسيلتها (silylated). أحد تطبيقات هذه الطريقة موضحة بالشكل 44.3 وذلك لكشف وجود 5% كوبيرين في زبدة الكوكاو، (الشكل 44.3) وفيها يستخدم المركب α-أميرين وlup-20(29)-en-3β-ol (المعادلة 113a.3 و116.3) كمؤشرين، وهما موجودان بتركيز مرتفع في بعض بدائل زبدة الكوكاو أكثر مما هو في الزبدة. إن الكوكاو كوبرين بديل زبدة الكوكاو مصنوع من خلط زيت النخيل وزبدة شي (shea) (والشي هي شجرة أفريقية ذات بذور وتعطي دهناً سميكاً أبيض اللون، يسمى زبدة شي).

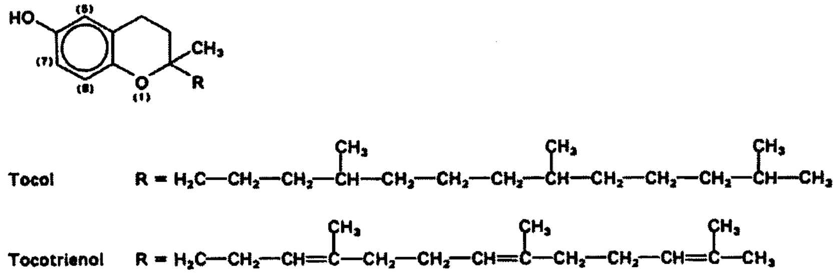
يمكن حساب محتوى البيض، وبصورة أكثر دقة صفار البيض، في منتجات العجين ومنتجات الخبيزية الأخرى بعد تعيين محتوى الكوليسترول باستعمال كروماتوغرافيا غازية أو HPLC. يحتاج تعيين فيتامين D إجراءات خاصة منها اتخاذ الاحتياطات الخاصة نظراً لحساسية المركب للضوء. وتعتمد الطريقة الكيميائية لتعيين فيتامين D على فصل المادة غير القابلة للتصبن بالطبقة الرقيقة، ثم شطف فيتامين D من اللوح وقراءة اللون المتكون من تفاعل كلوريد الانتموان (III). والطريقة البديلة توصي باستعمال HPLC.

3.8.3 توكوفيرولات وتوكوثلاثي اينولات Tocopherols and Tocotrienols

1.3.8.3 البنية والأهمية Stucture, Importance

تسمى مشتقات ميتيل توكول باسم توكوفيرولات. والتوكول هو 2-ميتيل-2-('4,'8,'12-ثلاثي ميتيل ثلاثي ديسيل)-كرومان -6-ol. بالإضافة فإن مشتق ميتيل توكو ثلاثي اينول يوجد في الغذاء.

توجد الأنواع الأربعة من التوكوفيرولات والتوكوثلاثي اينولات الذي يوضح الشكل 43.3 بنياها الكيميائية في الحبوب (وخاصة زيت جنين القمح) والمكسرات وزيت اللفت. هذه الشحوم التـــي هي من طراز رودكس (Redox) هامة من الناحية التغذوية والفيزيولوجية وكذلك من الناحية التحليلية. فهي كمضادات أكسدة (انظر الشكل 1.2.3.7.3) تطيل العمر التخزينـــي لكثير من الأغذية المحتوية الدهن أو الزيت وقد أشير إلى أهمية التوكوفيرولات كفيتامين E في الفقرة 3.2.6.



Substitution	*Tocopherols* (T)	*Tocotrienols* (T-3)
5,7,8-Trimethyl	α-T	α-T-3
5,8-Dimethyl	β-T	β-T-3
7,8-Dimethyl	γ-T	γ-T-3
8-Methyl	δ-T	δ-T-3

الشكل 45.3: توكوفيرولات وتوكو ثلاثي اينول في الأغذية.

يحتفظ بحوالي 60-70% من التوكوفيرولات في البذور الزيتية خلال استخلاص الزيت وعملية التنقية (قارن 1.4.14 والجدول 54.3). يمكن تمييز بعض الزيوت التـــي تتشابه تماماً في تركيبها من الحموض الدهنية من طيفها الواضح والمميز من التوكوفيرولات. ونعرض مثالين لتوضيح هذه الفكرة. إن مقدار β-توكوفيرول في زيت جنين القمح واضح الارتفاع (الجدول 54.3) لذلك يخدم كمشعر لهذا الزيت. يمكن كشف مزيج من زيت الصويا مع زيت عباد الشمس من زيادة محتوى حمض لينولينيك (قارن 3.2.5.14). ويمكن الوصول إلى قرار نهائي حول وجود كمية زيت الصويا في زيت عباد الشمس بعد تحليل تركيب التوكوفيرولات فقط.

الجدول 54.3: مستويات توكوفيرولات وتوكو ثلاثي اينول في الزيوت النباتية[a].

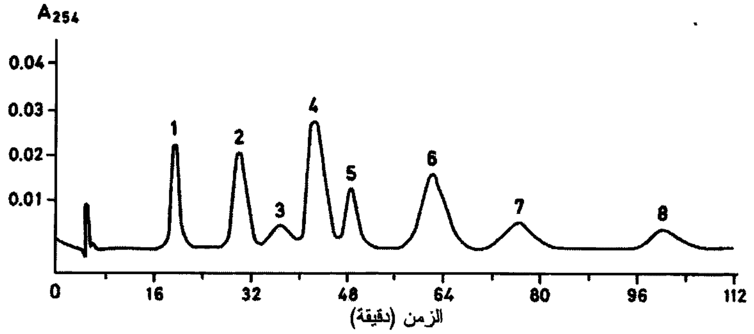
الزيت	α-T	α-T-3	β-T	β-T-3	γ-T	γ-T-3	∂-T	∂-T-3
عباد الشمس	56.4	< 0.02	2.45	0.2	0.4	0.02	0.09	
فول سودانـــي	14.1	< 0.02	0.4	0.4	13.1	0.03	0.92	
صويا	17.9	< 0.02	2.8	0.4	60.4	0.08	37.1	
بذرة القطن	40.3	< 0.02	0.2	0.9	38.3	0.09	0.5	
ذرة	27.2	5.4	0.2	1.1	56.6	6.2	2.5	
زيتون	9.0	< 0.02	0.2	0.4	0.5	0.03	0.04	
نخيل (خام)	20.6	39.2	< 0.1	2.5	< 0.1	42.6	2.6	10.1
جنين القمح	133.0	< 2.6	71.0	18.1	20.6		27.1	
اللوز	20.7		0.3		0.9			
بذرة المشمش	0.5				22.4		0.3	
بذرة الدراق	6.4		1.3		1.0			
زبدة الكاكاو	0.3		<0.1		5.3		< 0.1	
زيت النخيل، الجزر الأوسط	< 0.1		< 0.1		0.43		< 0.1	
ستيارين دهن shea	< 0.1		< 0.1		0.43		< 0.1	

[a] متوسط التركيب (ملغ/100 غ)

يختلف نمط التوكوفيرولات في زيت اللوز وزيت بذرة المشمش (الجدول 54.3) ولكن تركيب الحموض الدهنية فيهما متشابهه تماماً. لذلك فإن غش المارزيبان بـــ بيرسيبان يمكن كشفه بتحليل التوكوفيرولات.

2.3.8.3 التحليل Analysis

يترافق عزل التوكوفيرولات بفقد بعضها نتيجة للأكسدة. ولذلك تتم إذابة زيت الطعام في الأسيتون في الدرجة 20-25°م بوجود اسكوربيل بالميتات كمضاد أكسدة. ويفصل الجزء الأكبر من ثلاثي أسيل غليسيرول بالبلورة في الدرجة ‎−80°م. وتحلل التوكوفيرولات المتبقية في المحلول بالطبقة الرقيقة أو بالكروماتوغرافيا الغازية بعد إجراء عملية مسيله لمجموعة OH في الفينول أو إن تحلل أيضاً بجهاز HPLC (قارن الشكل 46.3). ويمكن استعمال مطيافية الأشعة فوق البنفسجية. ويذكر أن طريقة فلورة تعتمد على طريقة لونية قديمة قد طورت من قبل أميري وأنجل، وهي أكثر حساسية، وتعتمد على إرجاع التوكوفيرولات للحديد (III) إلى حديد (II) ومن ثم تفاعل الحديد المرجع مع 2,2′-ثنائي بيريديل لتشكل معقد لونـــي شديد الحمرة.



الشكل 46.3: تحليل توكوفيرولات وتوكوثلاثي أينول بجهاز HPLC (بحسب *Cavins* و*Inglett* 1974). 1 α-توكوفيرول، 2 α-توكوثلاثي أينول، 3 β-توكوفيرول، 4 γ-توكوفيرول، 5 β-توكوثلاثي أينول، 6 γ-توكوثلاثي اينول، 7 δ-توكوفيرول، 8 δ-توكوثلاثي اينول.

4.8.3 أشباه الكروتين Carotenoids

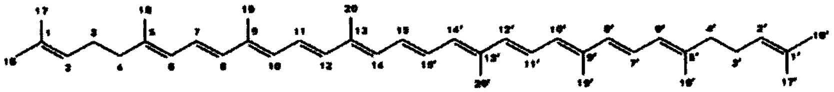
أشباه الكروتين هيدروكربونيات متعددة الأين (polyene) تصنع حيوياً من ثمانية وحدات ايزوبرين (رباعي تربين)، وتحوي بالمقابل في هيكلها الكربونـــي 40 ذرة كربون.

الجدول 55.3: الكروتين في مختلف الأغذية (على أساس الوزن الجاف).

الأغذية	التركيز (ppm)[a]	الأغذية	التركيز (ppm)[a]
جزر	54	دراق	27
سبانخ	76-26	تفاح	4.5-0.9
بندورة	51	بازلاء	7-3
مشمش	35	ليمون	3-2

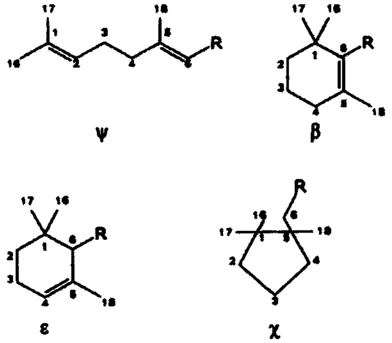
[a] على أساس الوزن الجاف

تعطي الألوان المركزة من أصفر، برتقالي، أو أحمر لعدد كبير من الأغذية النباتية (الجدول 55.3، قارن أيضاً 3.2.1.17 و2.3.2.1.18). لا تصنعها إلا النباتات (انظر كتاب في الكيمياء الحيوية). لكنها تصل إلى نسج الحيوان عبر العلف (العشب والمرعى) ويمكن إن يطرأ عليها تعديلات تتوضع فيها. المثال الواضح عن ذلك صفار بيض الدجاج، الذي يلون بأشباه الكروتين.



(117.3)

تحجب أشباه الكروتين في النباتات الخضراء بالكلوروفيل. ويظهر لون أشباه الكروتين عند تدرك الكلوروفيل (الفليلفة الخضراء تصبح حمراء بعد النضج).



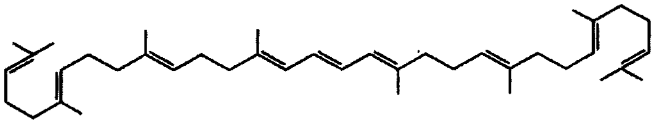
(118.3)

1.4.8.3 البنية الكيميائية، وجودها Chemical Structure, Occurrence

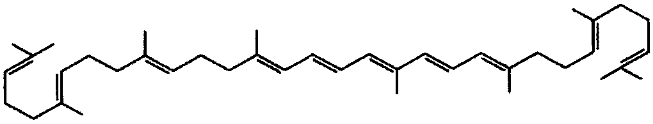
تشتق أشباه كروتين أخرى بعملية هدرجة، أو نزع هيدروجين مع (أو) تكوين حلقة في البنية الأساسية للهيكل الكربونـــي-C_{40} (قارن المعادلة 117.3). وقد يحدث تفاعل تكوين الحلقة في المجموعات الموجودة في نهاية واحدة أو في النهايتين. ويشار إلى الاختلافات في مجموعتـــي C_9 في النهايتين بأحرف يونانية (قارن المعادلة 118.3).

استعملت تسمية شبه نظامية ادخل فيها حرفان يونانيان كسابقة للاسم العام "كروتين" للإشارة إلى بنية مجموعتـــي C_9 في النهايتين (قارن الصيغ III، IV، VI أو X: قارن الصيغ 120.3، 121.3، 122.3، 128.3 بالترتيب).

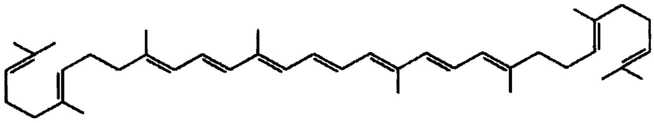
إن الإشارة إلى التسمية بالأحرف α-، β- أو γ- كروتين هي تسمية شائعة. تقسم أشباه الكروتين إلى قسمين رئيسيين: الكروتينات، إكسنتوفيلات. الكروتينات هي هيدروكربونيات غير مشبعة (متعدد اين) صافية، بينما تحوي إكسنتوفيلات أكسجين بهيئة مجموعات هيدروكسي، ايبوكسي أو أوكسي. نستعرض في الفقرات الآتية بعضاً من أشباه الكروتين الهامة في الأغذية.



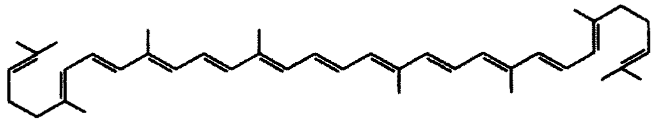
(119.3) **Phytoene (I)**



(120.3) **Phytofluene (II)**



(121.3) **ξ-Carotene (7,8,7′,8′-tetrahydro-ψ,ψ-carotene) (III)**



(122.3) **Lycopene (ψ, ψ-carotene) (IV)**

الجدول 56.3: الكروتينات في بعض طرز البندورة (ppm).

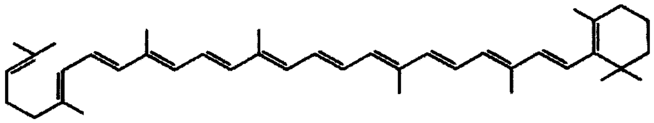
Lycopene (IV)	γ-Carotene (V)	ξ-Carotene (III)	β-Carotene (IIV)	Phytofluene (II)	Phytoene (I)	الطراز
43.8	1.1	0	1.4	2.1	24.4	Campbell
0	0	0	trace	0.2	10.0	Ace Yellow
0	0	0	35.6	1.7	32.5	High Beta
5.1	4.3	12.1	0	9.1	68.6	Jubilee

1.1.4.5.3 الكَرُوتينات Carotenes

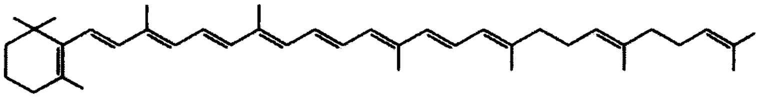
الكروتينات اللاحلقية أو الأليفاتية

إن مركبات الكروتينات I وII وIII (قارن الصيغ 119.3-122.3) هي طلائع أو مركبات وسطية في الاصطناع الحيوي الذي يتم بتكرار الهيدرجة لإعطاء الليكوبين (IV، انظر في كتاب الكيمياء الحيوية)، والليكوبين مادة حمراء اللون في البندورة (وفي بتلات الورد البري). وتجتمع طلائع الليكوبين مع β-كروتين في أصناف البندورة الصفراء (الجدول 56.3).

Monocyclic Carotenes كاروتينات أحادية الحلقة

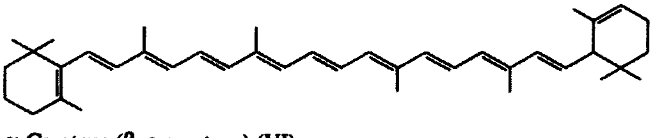


(123.3) **γ-Carotene (ψ, β-carotene) (V)**

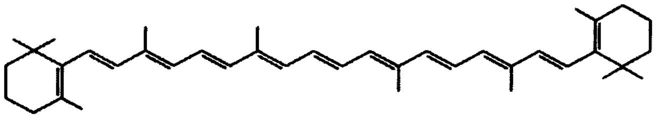


(124.3) **β-Zeacarotene (Va)**

Bicyclic Carotenes كاروتينات ثنائية الحلقة



(125.3) **α-Carotene (β, ε-carotene) (VI)**

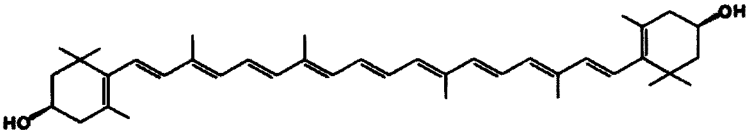


(126.3) **β-Carotene (β, β-carotene) (VII)**

إن أهمية β-كاروتين كطلائع لفيتامين A درست تحت بند 1.2.6.

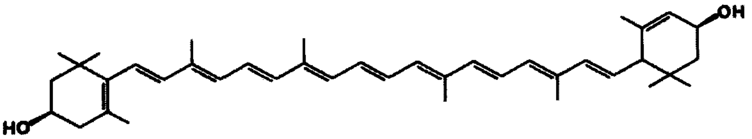
2.1.4.8.3 أكسانتوفيلات Xanthophylls

مركبات الهيدروكسي



(127.3) **Zeaxanthin (β, β-carotene-3,3′-diol) (VIII)**

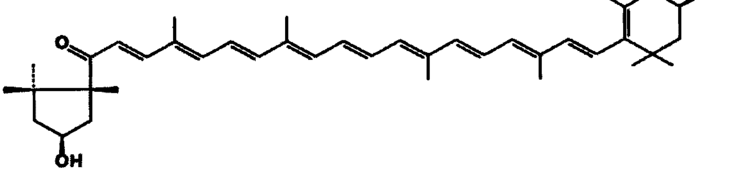
يوجد هذا الكسانتوفيل في الذرة الصفراء (*Zea mays*).



(128.3) **Lutein (β, ε-carotene-3,3′-diol) (IX)**

يوجد هذا الكسانتوفيل في الأوراق الخضراء وفي صفار البيض.

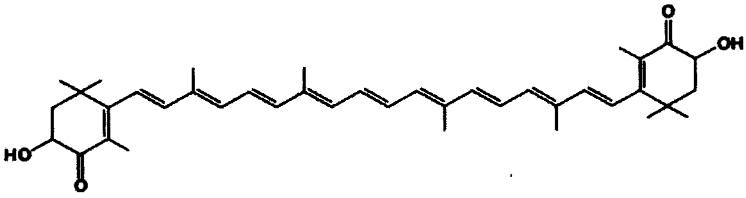
مركبات الكيتو



(129.3)

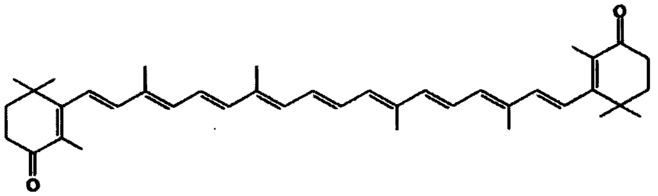
Capsanthin (3,3-dihydroxy-β,χ=carotene-6′-one) (X)

هذا الكسانتوفيل كروتين رئيسي في أنواع الفليفلة.



(130.3) **Astaxanthin (XI)**

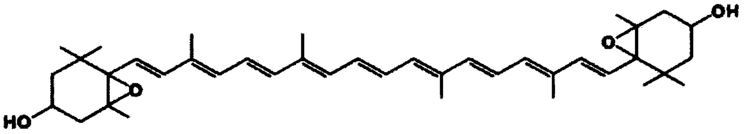
يوجد أستاكزانتين في قواقع السلطعون وجراد البحر منضماً مع البروتين لإعطاء ثلاثة ألوان زرقاء (α-، β-، γ-كروستاسيانين) مع صبغة صفراء واحدة، وأثناء طبخها يتحرر استاكزانتين أحمر من معقد أخضر مكون من أشباه الكروتين – بروتين. هذا ويوجد استاكزانتين في قواقع جراء البحر على هيئة استر، من ثنائي بالميتيك.



(131.3) **Canthaxanthin (XII)**

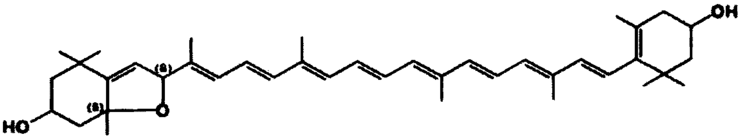
يستعمل هذا اكسانتوفيل كملون غذائي (قارن 5.4.8.3).

مركبات ايبوكسي



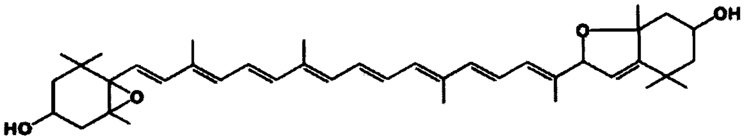
(132.3) **Violaxanthin (zeaxanthin-diepoxide) (XIII)**

يوجد فيولاكسانتين في عصير البرتقال (قارن الجدول 57.3) ويوجد أيضاً في الأوراق الخضراء.



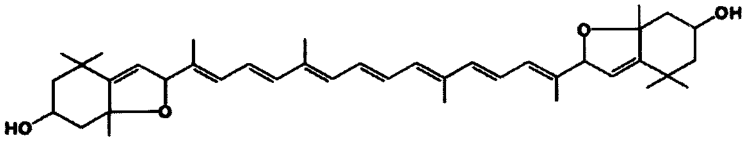
(133.3) **Mutatoxanthin (5,8-epoxy-5,8-dihydro-β,β-carotene-3,3′-diol) (XVI)**

يوجد هذا الأيبوكسي كروتينويد في البرتقال (قارن الجدول 75.3).



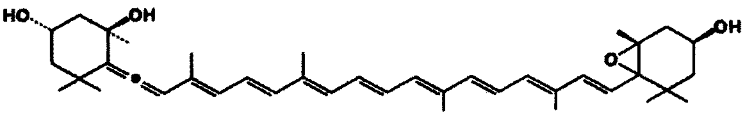
(134.3) **Luteoxanthin (XIV)**

لوتوكسانتين كروتينويد رئيسي في البرتقال (قارن الجدول 57.3).



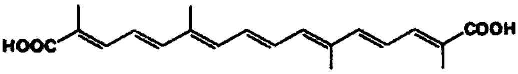
(135.3) **Auroxanthin (XV)**

هذا الكروتينويد هو من مكونات البرتقال (قارن 75.3).



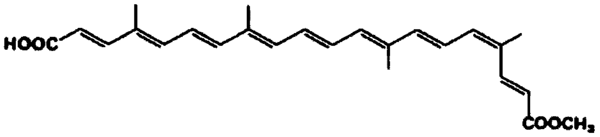
(136.3) **Neoxanthin (XX)**

الحموض ثنائية الكربوكسيل والأسترات.



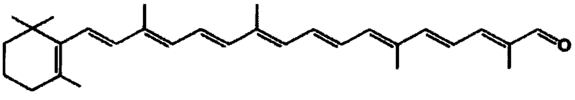
(137.3) **Crocetin (XVII)**

هذا الحمض الكربوكسيلي لأشباه الكروتين هو الصبغة الصفراء في العصفر، ويوجد في النباتات على شكل ثنائي استر، أي غلايكوزيد يحتوي سكر ثنائي من جينتيوبيوز. يسمى الشكل الأستر الثنائي باسم كروسين وهو ذواب في الماء.



(138.3) **Bixin (XVIII)**

بكسين هو صباغ رئيسي لمستخلص الاناتو. ويرجع أصل الاناتو إلى الهند الغربية (جزر الانتيل) وقد عزل هذا الصباغ من لب بذور شجيرة استوائية تسمى *Bixa orellana*. البكسين استر أحادي الميتيل للنوربكسين، وهو مشتق لحمض ثنائي الكربوكسيل لمركب كروسيتين.



(139.3) **β-apo-8′-carotenal* (XIX)**

توجد أشباه الكروتين، كقاعدة عامة، في النباتات على هيئة مزيج معقد. وكمثال وجد في البرتقال أكثر من 50 مركباً مميزاً، واقتصر الجدول 57.3 على المركبات التـــي تزيد نسبتها على 5% من مجموع أشباه الكروتين.

يغلب على هيدروكسي-كروتينويدات وجودها على شكل استرات للحموض (الدهنية)، مثال يحتوي عصير البرتقال 3-هيدروكسي-β-كروتين (كريبتوكسانتين) مؤستراً مع حموض لوريك، ميريستيك وبالميتيك. ويدل التحليل الكمي لهذا الأستر على وجود غش لعصير البرتقال بعصير المندرين.

الجدول 57.3: مركبات أشباه الكروتين الرئيسية في عصير البرتقال.

أشباه الكروتين	كنسبة مئوية من أشباه الكروتين الكلية
Phytoene (I)	13
ξ-Carotene (III)	5.4
Cryptoxanthin (3-Hydroxy-β-carotene)	5.3
Antheraxanthin (5,6-Epoxyzeaxanthin)	5.8
Mutatoxanthin (XVI)	6.2
Violaxanthin (XIII)	7.4
Luteoxanthin (XIV)	17.0
Auroxanthin (XV)	12.0

2.4.8.3 الخصائص الفيزيائية Physical Properties

أشباه الكروتين شديدة الذوبان في المذيبات اللاقطبية، ومنها زيوت ودهون الطعام، ولكنها غير ذوابة في الماء. ومن هنا أعطيت التسمية "ملون الشحم". يسهل استخلاص أشباه الكروتين من مصادرها النباتية باستعمال أثير البترول، الأثير أو البنـــزين. وإن الإيثانول والأسيتون مذيبات مناسبة.

يعود لون أشباه الكروتين إلى وجود جملة من الروابط المضاعفة المقرونة في جزيئاتها. إن طيف الإثارة الالكترونية لمثل هذه الحمل مهم لتوضيح بنيتها ولتحليلها كمياً وكيفياً. تعطى أشباه الكروتين ثلاث قمم واضحة في الطيف المرئي، يعتمد طولها على عدد الروابط المضاعفة المقرونة (الجدول 58.3).

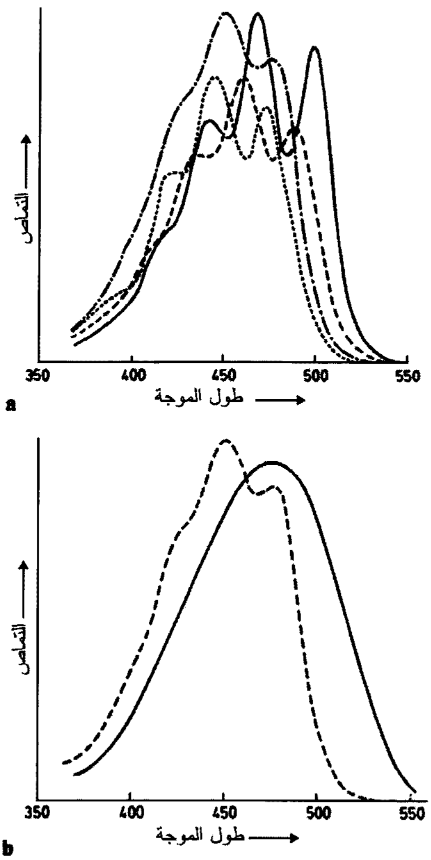
* تدل السابقة apo أن المركب مشتق من أشباه الكروتين بإزالة جزء من البنية.

الجدول 58.3: أطوال أمواج الامتصاص الأعظم لبعض أشباه الكروتين.

المركب	الروابط المزدوجة المقرونة	طول الموجة، nm (أثير البترول)		
آ. تأثير عدد الروابط المزدوجة المقرونة				
Phytoene (I)	3	275	285	296
Phytofluene (II)	5	331	348	367
ξ-Carotene (III)	7	378	400	425
Neurosporene	9	416	440	470
Lycopene (IV)	11	446	472	505
ب. تأثير البنية الحلقية				
γ-Carotene (V)	11	431	462	495
β-Carotene (VII)	11	425[a]	451	483

[a] طول الموجة الأعظم غير ملتبس (قارن الشكل 47.3)

تتوضح البنية الدقيقة للطيف في حالة ليكوبين اللاحلقي (IV) بصورة أفضل من حالة β-كروتين ثنائي الحلقة، لأنه ليس بالجزيء المستوي تماماً. تتداخل مجموعات الميتيل الموجودة في الحلقات مع مثيلاتها في سلسلة متعدد اين. وهذا التأثير الفراغي يمنع حدوث تراكب كامل لمدارات π، ولذلك يسمى زيحان تحت لونـــي (أي زيحان نحو الموجة الأقصر) والذي يشاهد في معظم حزم الامتصاص الرئيسية (الشكل 47a.3).



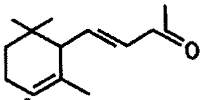
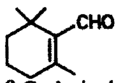
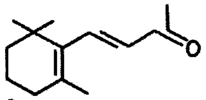
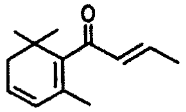
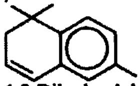
الشكل 47.3: طيف الإثارة الإلكترونية لأشباه الكروتين. (بحسب *Isler*, 1971). **a** — ليكوبين (IV)، – – – γ-كروتين (V)، ····· α-كروتين (VI)، – · – · – β-كروتين (VII)؛ **b** كانتاكزانتين قبل — وبعد – – – إرجاع مجموعة الاوكسو بـ $NaBH_4$.

إن مجموعات الأوكسو بالاقتران مع جملة بولي اين تزيح حزم الامتصاص الرئيسية نحو أطوال أمواج أكبر (ويسمى بالتأثير

اللونـــي العميق)، الذي يترافق مع تخميد البنية الدقيقة للطيف (الشكل 47b.3). لا تؤثر مجموعات الهيدروكسيل في الجزيء على الطيف.

إن تغير المذيب المستخدم يؤدي إلى تغير في مواضع قمم الامتصاص العظمى. وكمثال يحدث استبدال الهكسان بالأثانول إلى زيحان لونـــي عميق. توجد الروابط المضاعفة لمعظم أشباه الكروتين في الطبيعة وبالتالي في الأغذية بهيئة فراغية مفروقة. وعندما توجد مركبات فيها وضعية واحدة مقرونة أو وضعيتان مقرونتان يشار في تسميتها بوضع البادئة "نيو neo". عند تحول رابطة واحدة من جميع الروابط المضاعفة المفروقة إلى وضعية مقرونة، يحصل زيحان طفيف في الامتصاص الأعظمي مع حدوث كتف صغير للرابطة المقرون على جانب طول الموجة الأقصر.

الجدول 59.3: مركبات الرائحة المتشكلة بالتدرك المؤكسد للكروتينويدات.

الطليعة[a]	المركب الرائحة	عتبة الرائحة (ميكروغرام/ل ماء)	الوجود
Lycopene (I)	6-Methyl-5-hepten-2-one	50	بندورة
	Pseudo ionone	800	بندورة
Dehydrolycopene	6-Methyl-3,5-heptadien-2-one	380	بندورة
α-Carotene (VI)	 α-Ionone	R(+): 0.5 – 5 S(-):20 – 40	توت بري، شاي أسود، جزر، فانيليا
β-Carotene (VII)	 β-Cyclocitral	5	بندورة
	 β-Ionone	0.007	بندورة، توت بري، توت أسود، فاكهة الآلام، شاي أسود
Neoxanthin (XX)	 β-Damascenone	0.002	بندورة، قهوة، شاي أسود، نبيذ، بيرة، عسل، تفاح
	 1,2-Dihydro-1,1,6-trimethylnaphthalene	2	نبيذ، دراق، فريز

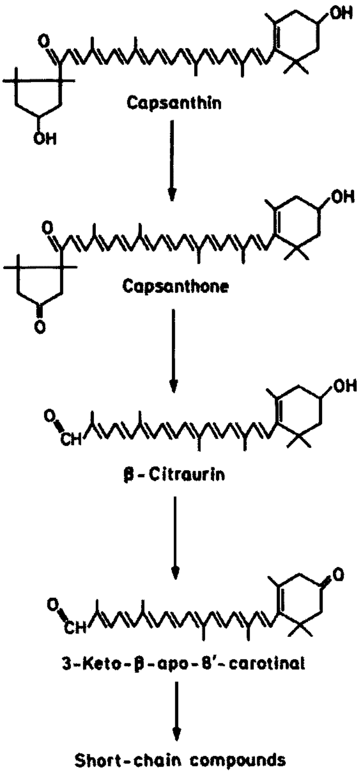
[a] تشير الأرقام الرومانية إلى البنيات الكيميائية الموجودة في 1.4.8.3.

4.4.8.33.4.8.3 الخصائص الكيميائية Chemical Properties

أشباه الكروتين شديدة الحساسية للأكسجين والضوء. وفي غياب العاملين السابقين تغدو أشباه الكروتين في الأغذية ثابتة حتـــى في درجات الحرارة المرتفعة. إلا أن تدركها يتسارع بوجود الجذور الوسطى الموجودة في الأغذية العائدة إلى فوق أكسدة الشحوم (قارن 2.7.3). وتشاهد هذه الظاهرة من الأكسدة التشاركية بوجود ليبو أوكسيجيناز (قارن 2.2.7.3) ومن أمثلتها ما يحدث من تغيرات في الألوان عند تجفيف الفليفلة ومنتجات البندورة التـــي ترجع إلى حدوث تدرك مؤكسد في

أشباه لكروتين وتعد مثل هذه التغيرات اللونية أنها مرغوبة في الدقيق (تبيض الدقيق، قارن 3.4.1.4.15).

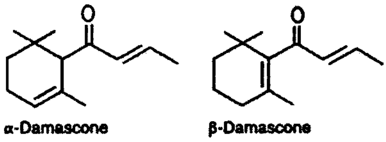
إن تغيرات اللون في الفليفلة من الأحمر إلى البنـــي، كمثال، يرجع جزيئاً إلى حدوث تفاعل *Maillard* ولكن بصورة بطيئة، ولكن الأصل في حدوثه هي أكسدة كابسانتين (الشكل 48.3)، مع حدوث، والى حد ما، تفاعلات بلمرة غير واضحة.



الشكل 48.3: التدرك المؤكسد لكابسانتين خلال تخزين الفليفلة (بحسب *Philip* و*Francis*، 1971).

4.4.8.3 طلائع مركبات الرائحة Precursors of Aroma Compounds

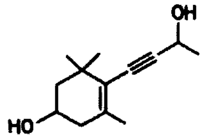
تتشكّل مركبات الرائحة خلال التدرك المؤكسد لأشباه الكروتين. ويضم الجدول 59.3 مثل هذه المركبات وطلائعها في الأغذية. ترجع أينونات وβ-داماسينون الواردة في الجدول إلى فئة تسمى C_{13}-نورايزوبرينويدات. إضافة إلى β-أينون يوجد α-اينون وهو مصاوغ عديم التناظر المرآتـــي من مركبات الرائحة وله مصاوغ مرآتـــي (R-) موجود تقريباً بصورة نقية فراغياً في الأغذية الواردة في الجدول 59.3. ويحتمل أن يشتق المركبان α وβ-داماسكون (المعادلة 140.3) من α وβ-كروتين، ويُوجدان في الشاي الأسود. يشير التحليل الفراغي (4.2.5) إلى أن α-داماسكون يوجد بصورة راسمية، ونادراً ما تختلف عتبة الرائحة في الشكلين -S و-R (نحواً من 1 ميكرغرام/كغ).



(140.3)

من بين زمرة مركبات C_{13}-نورايزو برينويدات تعطى β-داماسانون رائحة العسل وβ-ايونون رائحة البنفسج، ولهما أخفض عتبة رائحة (الجدول 59.3). يأتـــي β-داماسينون من نيو كسانتين ويتولد منه كيتون *قادوس العشب* (المعادلة I في 142.3)

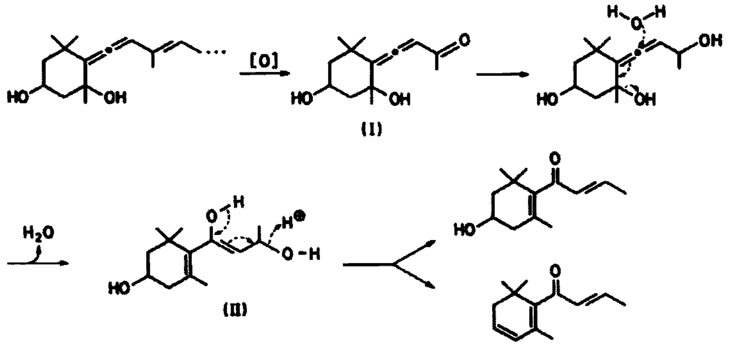
بعملية انشطار مؤكسد، يتم فيها هجرة وظيفة الأكسجين من الموقع C-9 إلى الموقع C-7 بإرجاع المركب I لتشكيل ألّين ثلاثي أول، ثم التخلص من اتصال أيونات-HO. وفي الوسط الحمضي يتكون 3-هيدروكسي-β-داماسكون وβ-داماسسينون من المركب الوسطي (II).



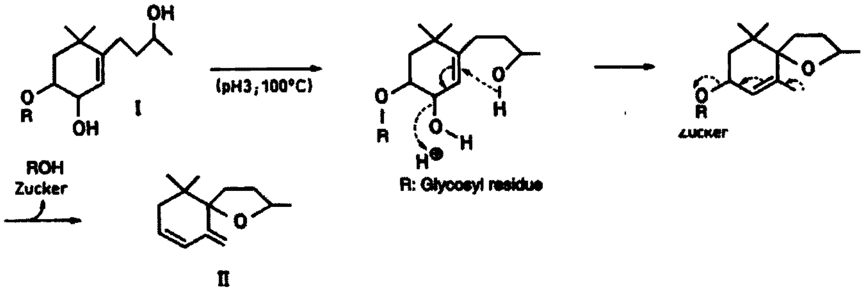
(141.3)

وقد ميز بالإضافة إلى كيتون قادوس العشب مركب أخر يتبع انيديول (المعادلة 141.3) وذلك في عصير العنب، ويعطى هذا المركب عندما يسخن (pH 3) 3-هيدروكسي-β-داماسكون كمركب رئيسي وβ-داماسسينون كمركب ثانوي.

يوجد في الأغلب مركبا C_{13} نورايزو برينويد (أي مركبـــي كيتون *قادوس العشب*، 3-هيدروكسي-β-داماسكون) في النباتات على هيئة غلايكوزيد، تتحرر منها بالحلمهة الأنزيمية أو الحمضية وبعدها تتحول إلى مركبات رائحة. ولذلك يتغير بروفيل الرائحة عند تسخين الفاكهة خلال إنتاج العصائر أو المربيات. والمثال على ذلك تشكيل فيتيسبيران (II في المعادلة 143.3) من حلمهة الرابطة الغلايكوزيدية في المركب 3-هيدروكسي-8,7-ديهايدرو-β-اينول (I) في النبيذ. تبلغ عتبة الرائحة لمركب فيتيسبيران نسبياً قيمة عليا (800 ميكروغرام/كغ نبيذ). الواضح أنه يتجاوز ذلك في بعض أصناف النبيذ البرتغالي.



(142.3)



(143.3)

يتشكل خلال تخزين النبيذ 2,1-ديهايدرو-6,1,1-تريميتيل نفتالين (الجدول 59.3) عبر تدرك نيوكسانتين وأشباه الكروتين الأخرى، ويعطى رائحة تشبه الكيروسين (لها عتبة رائحة 20 ميكروغرام/كغ نبيذ). ويعتقد أن هذا المركب العطري يساهم بصورة معتبرة في الرائحة النموذجية للنبيذ الأبيض المخزون لفترة طويلة في الزجاجات. وقد يسبب هذا المركب رائحة غير محببة في عصير فاكهة الآلام المبستر.

5.4.8.3 استعمال أشباه الكاروتين في تصنيع الأغذية Use of Carotenoids in Food Processing

تستعمل أشباه الكاروتين كمكونات غذائية لتلوين المارغرين، والآيس كريم، ومختلف منتجات الجبن، والمشروبات،

والشوربات (الحساء)، واللحمة، والحلوى ومنتجات الـــمخابز. ويستخدم في ذلك مستخلصات نباتية مع/أو مركبات لوحدها.

1.5.4.8.3 المستخلصات النباتية Plant Extracts

الأناتو هو زيت أصفر أو مستخلص قلوي مائي من لب ثمار شجيرة *Raku أو* *Orleans* أو *Brushwood واسمها اللاتينـــي (Bixa orellana)*. الصباغ الرئيسي في الأناتو هو البكسين (XVIII) ونوربكسين، وكلاهما يعطيان حمضاً ثنائي الكربوكسيل عند الحلمهة. الراتنج الزيتـــي من الفليفلة أحمر اللون، ويحوي المستخلص الزيتـــي نحواً من 50 صبغة مختلفة. يحتوي المستخلص المائي للزعفران، وبدقة أكثر مدقة زهرة (زَعْفَران زراعي) *Crocus sativus*، كروسين (XVIII) كمكون رئيسي، ويستعمل لتلوين المشروبات ومنتجات الخباز.

يحوي زيت النخيل الخام غير المنقى 0.05-0.2% أشباه الكروتين، مع α- وβ-كروتين بنسبة 3:2، كمكون رئيسي، ولها استعمال خاص في تكوين المارغرين.

2.5.4.8.3 المركبات الفردية Individual Compounds

تُصطنع المركبات β-كروتين (VII)، كانتاكزانتين (XII)، β-apo-'8-كروتينال (XIX) والأستر الأثيلي لحمض، كربوكسي مشتق من المركب الأخير لتستعمل كمواد ملونة لدهون الطعام وزيوتها. وهذه أشباه الكروتين مع عوامل خفض التوتر السطحي موجودة على هيئة مستحلبات ميكروية (قارن 1.15.8) لتلوين الأغذية ذات المحتوى العالي من الرطوبة.

6.4.8.3 التحليل Analysis

يتم أولاً استخلاص الشحوم الكلية من الغذاء باستخدام أيزوبروبانول/اثير البترول (1:3 v/v) أو بالأسيتون. يتبع ذلك الاستخلاص حلمهة قلوية لإزالة شحوم الأسيل وأشباه الكروتين من الجزء غير قابل للتصبن. وتُتبع هذه الطريقة عند تحليل أشباه الكروتين الثابتة للقلوي. وعادة ما تكون الكروتين ثابتة للقلويات، إلا أنه يوجد استثناءات. فعند وجود أشباه الكروتين غير ثابتة بالقلوي، يتم نزع شحوم الأسيل بالتصبن ثم استعمال العمود الكروماتوغرافي كوسيلة تقنية للفصل.

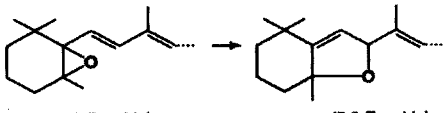
ويتم فصل أولي للشحوم إلى فئات أشباه الكروتين عندما توجد في خليط معقد من أشباه الكاروتين وكمثال يستعمل عمود الكروماتوغرافيا من Al_2O_3 كماصٍّ كما في (الجدول 60.3). ويمكن انجاز إجراء فصل إضافي إلى فئات أو مركبات فردية باستخدام HPLC وكروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة. والطبقة الرقيقة المطلية بـــ MgO أو $ZnCO_3$ تعد مناسبة للغرض، لأن الطبقة الممتزة تسمح بفصل أشباه لكروتين إلى فئات وفقاً لعدد وموضع والهيئة الفراغية للروابط المزدوجة.

الجدول 60.3: فصل أشباه الكروتين إلى فئات باستعمال عمود كروماتوغرافي محشو بأكسيد الألمنيوم المتعادل (6% رطوبة) كمادة مازة.
P: أثير البترول، D-ثنائي أثير اثير.

الشطف باستعمال	أشباه الكروتين في الصبيب
100% P	Carotenes
5% D in P	Carotene-epoxides
20–59% D in P	Monohydroxy-carotenoids
100% D	Dihydroxy-carotenoids
5% Ethanol in D	Dihydroxy-epoxy-carotenoids

ويعتمد استعراف أشباه الكروتين على البيانات الكروماتوغرافية وعلى طيوف الإثارة الالكترونية (قارن 2.4.5.3)، مع

تدعيم ذلك عند الضرورة بالاختبارات النوعية الخاصة بكل مجموعة. مثال ذلك حدوث تأثير مقصر للموجة الضوئية بعد إضافة $NaBH_4$ مما يقترح وجود مجموعتـــي أوكسو أو ألدهيد في حين أن حدوث التأثير نفسه بإضافة HCl يقترح وجود مجموعة 6,5-أيبوكسي. وهذا التعديل الأخير يطلق عليه باسم "انزياح اللون الأزرق" يقوم على تفاعل إعادة ترتيب (مراتبة).



(5,6-Epoxide) (5,8-Epoxide)

(144.3)

ومثل هذه المراتبة تحدث خلال الفصل الكروماتوغرافي لأشباه الكروتين على حمض سيليسيك، وبالتالي فإن هذه المادة الممتزة هي مصدر قوى للخداع.

تحدث مراتبة مجموعة ايبوكسي في جزيء أشباه كروتين أثناء تخزين الأغذية منخفضة pH مثل عصير البرتقال.

يحتاج توضيح بنية أشباه الكروتين بالإضافة إلى مطيافية VIS/UV بيانات إضافية من مطيافية الكتلة ومطيافية IR. يمكن تعيين أشباه الكروتين بالمطيافية اللونية وبحساسية عالية اعتماداً على معامل الامتصاصية الجزيئية المرتفعة. وغالباً ما يستعمل ذلك للتحليل الكيفي والكمي بتواقت واحد. وقد أثبتت طرق فصل جديدة تعتمد على الكروماتوغرافيا السائلة عالية الأداء أنها ذات فائدة للتحليل الكيفي والكمي لأشباه الكروتين الموجودة بمزيج عالي التعقيد في الغذاء.

3.9 المراجع

Allen, J.C., Hamilton, R.J.: Rancidity in food. 3rd edition. Blackie Academic & Professional, London, 1996

Amorati, R., Pedulli, G.F., Cabrini, L., Zambonin, L., Laudi, L.: Solvent and pH effects on the antioxidant activity of caffeic and other phenolic acids. J. Agric. Food. Chem. *54*, 2932 (2006)

Andersson, R.E., Hedlund, C.B., Jonsson, U.: Thermal inactivation of a heat-resistant lipase produced by the psychotrophic bacterium *Pseudomonas fluoreszens.* J. Dairy Sci. *62*, 361 (1979)

Badings, H.T.: Cold storage defects in butter and their relation to the autoxidation of unsaturated fatty acids. Ned. Melk Zuiveltijdschr. *24*, 147 (1970)

Barnes, P.J.: Lipid composition of wheat germ and wheat germ oil. Fette Seifen Anstrichm. *84*, 256 (1982)

Bergelson, L.D.: Diol lipids. New types of naturally occurring lipid substances. Fette Seifen Anstrichm. *75*, 89 (1973)

Brannan, R.G., Conolly, B.J., Decker, E.A.: Peroxynitrite: a potential initiator of lipid oxidation in food. Trends Food Sci. Technol. *12*, 164 (2001)

Burton, G.W., Ingold, K.U.: Vitamin E: Application of the principles of physical organic chemistry to the exploration of its structure and function. Acc. Chem. Res. *19*, 194 (1986)

Chan, H.W.-S. (Ed.): Autoxidation of unsaturated lipids. Academic Press: London. 1987

Choe, E., Min, D.B.: Chemistry and reactions of reactive oygen species in foods. Crit. Rev. Food Sci. Nutr. *46*, 1 (2006)

Christie, W.W.: Lipid analysis. 2. Aufl. Pergamon Press: Oxford. 1982

Christie, W.W.: High-performance liquid chromatography and lipids. Pergamon Press: Oxford. 1987

Christie, W.W., Nikolova-Damyanova, B., Laakso, P., Herslof, B.: Stereospecific analysis of triacylsn-glycerols via resolution of diastereomeric diacylglycerol derivatives by high-performance liquid chromatography on silica. J. Am. Oil Chem. Soc. *68*, 695 (1991)

Christopoulou, C.N., Perkins, E.G.: Isolation and characterization of dimers formed in used soybean oil. J. Am. Oil Chem. Soc. *66*, 1360 (1989)

Dennis, E.A.: Phospholipases. In: The enzymes (Ed.: Boyer, P.D.) 3rd edn., Vol. XVI, p. 307, Academic Press: New York. 1983

Dionisi, F., Golay, P.A., Aeschlimann, J.M., Fay, L.B.: Determination of cholesterol oxidation products in milk powders: methods comparison and validation. J. Agric. Food Chem. *46*, 2227 (1998)

Fedeli, E.: Lipids of olives. Prog. Chem. Fats Other Lipids *15*, 57 (1977)

Foote, C.S.: Photosensitized oxidation and singlet oxygen: Consequences in biological systems. In: Free radicals in biology (Ed.: Pryor, W.A.), Vol. II, p. 85, Academic Press: New York. 1976

Foti, M., Piattelli, M., Baratta, M.T., Ruberto, G.: Flavonoids, coumarins, and cinnamic acids as antioxidants in a micellar system. Structure-activity relationship. J. Agric. Food Chem. *44*, 497 (1996)

Frankel, E.N.: Recent advances in lipid oxidation. J. Sci. Food Agric. *54*, 495 (1991)

Fritsche, J., Steinhart, H.: Trans fatty acid content in German margarines. Fett/Lipid *99*, 214 (1997)

Fritsche, S., Steinhart, H.: Occurrence of hormonally active compounds in food: a review. Eur. Food Res. Technol. *209*, 153 (1999)

Fritz, W., Kerler, J., Weenen, H.: Lipid derived flavours. In: Current topics in flavours and fragrances (Ed.:

Kinsella, J.E.: Food lipids and fatty acids: Importance in food quality, nutrition, and health. Food Technol. *42* (10), 124 (1988)

Kinsella, J.E.: Seafoods and fish oils in human health and disease. Marcel Dekker: New York. 1987

Kochler, S.P.: Stable and healthful frying oil for the 21st century. Inform *11*, 642 (2000)

Korycka-Dahl, M.B., Richardson, T.: Active oxygen species and oxidation of food constituents. Crit. Rev. Food Sci. Nutr. *10*, 209 (1978)

Laakso, P.: Analysis of triacylglycerols – Approaching the molecular composition of natural mixtures. Food Rev. Int. *12*, 199 (1996)

Meijboom, P.W., Jongenotter, G.A.: Flavor perceptibility of straight chain, unsaturated aldehydes as a function of double-bond position and geometry. J. Am. Oil Chem. Soc. 680 (1981)

Min, D.B., Smouse, T.H. (Eds.): Flavor chemistry of lipid foods. American Oil Chemists' Society: Champaign. 1989

Nawar, W.W.: Volatiles from food irradiation. Food Rev. Internat. *2*, 45 (1986)

O'Shea, M., Lawless, F., Stanton, C., Devery, R.: Conjugated linoleic acid in bovine milk fat: a food-based approach to cancer chemoprevention. Trends Food Sci. Technol. *9*, 192 (1998)

Pardun, H.: Die Pflanzenlecithine. Verlag für chemische Industrie H. Ziolkowsky KG: Augsburg. 1988

Perkins, E.G. (Ed.): Analysis of lipids and lipoproteins. American Oil Chemists' Society: Champaign, Ill. 1975

Philip, T., Francis, F.J.: Oxidation of capsanthin. J. Food Sci. *36*, 96 (1971)

Podlaha, O., Töregard, B., Püschl, B.: TG-type composition of 28 cocoa butters and correlation between some of the TG-type components. Lebensm. Wiss. Technol. *17*, 77 (1984)

Porter, N.A., Lehman, L.S., Weber, B.A., Smith, K.J.: Unified mechanism for polyunsaturated fatty acid autoxidation. Competition of peroxy radical hydrogen atom abstraction, β-scission, and cyclization. J. Am. Chem. Soc. *103*, 6447 (1981)

Porter, N.A., Caldwell, S.E., Mills, K.A.: Mechanisms of free radical oxidation of unsaturated lipids. Lipids *30*, 277 (1995)

Pryde, E.H. (Ed.): Fatty acids. American Oil Chemists' Society: Champaign, Ill. 1979

Rietjens, I.M.C.M. et al.: The pro-oxidant chemistry of the natural antioxidants vitamin C, vitamin E, carotenoids and flavonoids. Environmental Toxicology and Pharmacology *11*, 321 (2002)

Rojo, J.A., Perkins, E.G.: Cyclic fatty acid monomer formation in frying fats. I. Determination and structural study. J. Am. Oil Chem. Soc. *64*, 414 (1987)

Schieberle, P., Haslbeck, F., Laskawy, G., Grosch, W.: Comparison of sensitizers in the photooxidation of unsaturated fatty acids and their methyl esters. Z. Lebensm. Unters. Forsch. 179, 93 (1984

Shahidi, F., Wanasundara, P.K.J.P.D.: Phenolic antioxidants. Crit. Rev. Food Sci. Nutr. *32*, 67 (1992)

Sherwin, E.R.: Oxidation and antioxidants in fat and oil processing. J. Am. Oil Chem. Soc. *55*, 809 (1978)

Simic, M.G., Karel, M. (Eds.): Autoxidation in K.A.D. Swift,) Kluwer Academic Publishers, Dortrecht, 1999

Galliard, T., Mercer, E.I. (Eds.): Recent advances in the chemistry and biochemistry of plant lipids. Academic Press: London. 1975

Gardner, H.W.: Recent investigations in to the lipoxygenase pathway of plants. Biochim. Biophys. Acta *7084*, 221 (1991)

Gardner, H.W.: Lipoxygenase as versatile biocatalyst. J. Am. Oil Chem. Soc. *73*, 1347 (1996)

Garti, N., Sato, K.: Crystallization and polymorphism of fats and fatty acids. Marcel Dekker: New York. 1988

Gertz, C., Herrmann, K.: Zur Analytik der Tocopherole und Tocotrienole in Lebensmitteln. Z. Lebensm. Unters. Forsch. *174*, 390 (1982)

Gortstein, T., Grosch, W.: Model study of different antioxidant properties of α- and γ-tocopherol in fats. Fat Sci. Technol. *92*, 139 (1990)

Grosch, W.: Reaction of hydroperoxides – Products of low molecular weight. In: Autoxidation of unsaturated lipids (Ed.: H.W.-S. Chan), p. 95, Academic Press, London, 1987

Gunstone, F.D.: Fatty acid and lipid chemistry. Blackie Academic & Professional, London, 1996

Guth, H., Grosch, W.: Detection of furanoid fatty acids in soya-bean oil. – Cause for the light-induced off-flavour. Fat Sci. Technol. *93*, 249 (1991)

Guth, H., Grosch, W.: Deterioration of soya-bean oil: Quantification of primary flavour compounds using a stable isotope dilution assay. Lebensm. Wiss. u. Technol. *23*, 513 (1990)

Hamilton, R.J., Bhati, A.: Recent advances in chemistry and technology of fats and oils. Elsevier Applied Science: London. 1987

Haslbeck, F., Senser, F., Grosch, W.: Nachweis niedriger Lipase-Aktivitäten in Lebensmitteln. Z. Lebensm. Unters. Forsch. *181*, 271 (1985)

Hicks, B.; Moreau, R.A.: Phytosterols and phytostanols: Functional Food Cholesterol Busters. Food Technol. *55*, 62 (2001)

Homberg, E., Bielefeld, B.: Sterine und Methylsterine in Kakaobutter und Kakaobutter-Ersatzfetten. Dtsch. Lebensm. Rundsch. *78*, 73 (1982)

Hudson, B.J.F. (Eds.): Food antioxidations. Elsevier Applied Science: London. 1990

Institute of Food Science & Technology: Information statement on Phytosterl Esters (Plant Sterol and Stanol Esters), www.ifst.org./hottop29.htm (2002)

Isler, O. (Ed.): Carolenoids. Birkhäuser Verlag: Basel. 1971

Jeong, T.M., Itoh, T., Tamura, T., Matsumoto, T.: Analysis of methylsterol fractions from twenty vegetable oils. Lipids *10*, 634 (1975)

Johnson, A.R., Davenport, J.B.: Biochemistry and methodology of lipids. John Wiley and Sons: New York. 1971

Kadakal, C., Artiik, N.: A new quality parameter in tomato and tomato products: Ergosterol. Crit. Rev. Food Sci. & Nutr. *44*, 349 (2004)

Kinsella, J.E., Hwang, D.H.: Enzyme *penicillium roqueforti* involved in the biosynthesis of cheese flavour. Crit. Rev. Sci. Nutr. *8*, 191 (1976)

1385 (1998)
Wanasundara, P.K.J.P.D., Shahidi, F., Shukla, V.K.S.: Endogenous antioxidants from oilseeds and edible oils. Food Rev. Int. *13*, 225 (1997)
Werkhoff, P., Bretschneider, W., Güntert, M., Hopp, R., Surburg, H.: Chirospecific analysis in flavor and essential oil chemistry. Part B. Direct enantiomer resolution of trans-α-ionone and trans-α-damascone by inclusion gas chromatography. Z. Lebensm. Unters. Forsch. *192*, 111 (1991)
Winterhalter, P., Schreier, P.: Natural precursors of thermally induced C_{13} norisoprenoids in quince. In: Thermal generation of aromas (Eds.: T.H. Parliment, R.J. McGorrin, C.-T. Ho) p. 320, ACS Symposium Series 409, American Chemical Society: Washington D.C. 1989
Wolfram, G.: ω-3- und ω-6-Fettsäuren – Biochemische Besonderheiten und biologische Wirkungen. Fat Sci. Technol. *91*, 459 (1989)
Woo, A.H., Lindsay, R.C: Statistical correclation of quantitative flavour intensity assessments and individual free acid measurements for routine detection and prediction of hydrolytic rancidity off-flavours in butter. J. Food Sci. *48*, 1761 (1983)
food and biological systems. Plenum Press: New York. 1980
Slower, H.L.: Tocopherols in foods and fats. Lipids *6*, 291 (1971)
Smith, L.L.: Review of progress in sterol oxidations: 1987–1995. Lipids *31*, 453 (1996)
Sotirhos, N., Ho, C.-T., Chang, S.S.: High performance liquid chromatographic analysis of soybean phospholipids. Fette Seifen Anstrichm. *88*, 6 (1986)
Szuhaj, B.F., List, G.R.: Lecithins. American Oil Chemists' Society: Champaign, 1985
Thiele, O.W.: Lipide, Isoprenoide mit Steroiden. Georg Thieme Verlag: Stuttgart. 1979
Van Niekerk, P.J., Burger, A.E.C.: The estimation of the composition of edible oil mixtures. J. Am. Oil Chem. Soc. *62*, 531 (1985)
Veldink, G.A., Vliegenthart, J.F.G., Boldingh, J.: Plant lipoxygenases. Prog. Chem. Fats Other Lipids *15*, 131 (1977)
Wada, S., Koizumi, C.; Influence of the position of unsaturated fatty acid esterified glycerol on the oxidation rate of triglyceride. J. Am. Oil Chem. Soc. *60*, 1105 (1983)
Wagner, R.K., Grosch, W.: Key odorants of French fries. J. Am. Oil. Chem. Soc. *75*,

4. الكربوهيدرات/السكريات Carbohydrate

1.4 المقدمة Foreword

تعد الكربوهيدرات أكثر المركبات العضوية توزعاً وانتشاراً إلى حد كبير على سطح الأرض. تمتلك دوراً رئيسياً في الاستقلاب عند الحيوانات والنباتات. يبدأ الاصطناع الحيوي للكربوهيدرات في النباتات من ثانـي أكسيد الكربون والماء وبمساعدة الطاقة الشمسية، أي عملية التركيب الضوئي، وهي أساس وجود جميع الكائنات الحية الأخرى التـي تعتمد على مدخول المواد العضوية مع الطعام (الغذاء).

تُمثل الكربوهيدرات أحد المغذيات الأساسية وكمياً هي أكثر مصادر الطاقة أهمية. تبلغ كمية الطاقة الغذائية لها القيمة 17 كيلوجول/غ أو كيلوحريرة/غ. وحتـى الكربوهيدرات غير القابلة للهضم، التـي تعمل دور المواد المالئة bulk material، هامة في التغذية اليومية المتوازنة balanced daily nutrition. هناك وظائف هامة أخرى في الغذاء تتم عن طريق الكربوهيدرات، على سبيل المثال تقوم الكربوهيدرات بدور المحليات أو كمواد تشكيل الهلام أو المواد اللاصقة وكعوامل الثخانة/ مثخنة للقوام thickening agents وكمواد مثبتة، وأيضاً كمولدات مواد الرائحة واللون خصوصاً عند معالجتها حرارياً.

يعود مصطلح الكربوهيدرات إلى الأيام التـي كان يعتقد فيها أن جميع المركبات من هذا الصنف هي مائيات الكربون على أساس صيغتها التجريبية، فالغلوكوز مثلاً $C_6H_{12}O_6$ $(6C + 6H_2O)$. حُددَت لاحقاً مركبات عديدة لا تتفق مع هذه المعادلة العامة، وتحتفظ بالتفاعلات الشائعة وبالتالي صنفت مع الكربوهيدرات ومن أمثالها السكريات المنقوصة الأكسجين والسكريات الأمينية amino sugars والحموض الكربوكسيلية السكرية. تقسم الكربوهيدرات عموماً إلى أحاديات السكاريد monosaccharides، وقليلات السكاريد oligosaccharides، وعديدات السكاريد polysaccharides. أحاديات السكاريد هي مركبات متعددة الهيدروكسيل للألدهيدات أو الكيتونات وتكون سلسلة الكربون غير متفرعة عادة. ومن أمثلتها المعروفة الغلوكوز، الفركتوز، الغالاكتوز. قليلات السكاريد هي كربوهيدرات تحتوي على وحدات سكرية أقل من 10. التـي تتشكل من تبلمر أحادي السكاريدات مع حذف الماء لإعطاء أسيتالات كاملة. على سبيل المثال التفاعل التالي:

$$n\ C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{-(n-1)H_2O} C_{6n}H_{10n+2}O_{5n+1} \qquad (1.4)$$

ومن أمثلتها المعروفة ثنائيات السكاريد السَكاروز sucrose أو saccharose، المالتوز واللاكتوز، ثلاثي السكاريد رافينوز ورباعي السكاريد ستاكيوز stachyose.

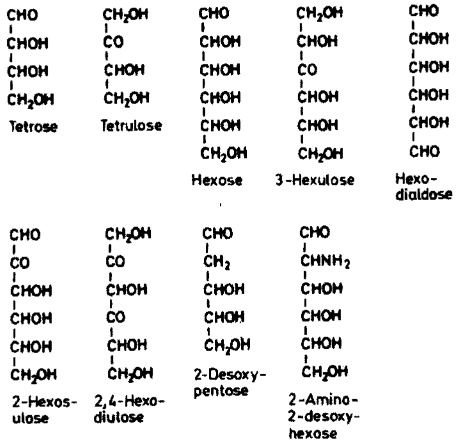
تتألف عديدات السكاريد من n أحادي سكاريد حيث الرقم n > 10 كقاعدة. لذا تختلف خواص هذه البوليميرات عالية الوزن الجزيئي وبشكل كبير عن خواص الكربوهيدرات الأخرى. وهكذا فإن عديدات السكاريد تُعدّ أقل انحلالاً في الماء من أحاديات السكاريد وقليلات السكاريد، ولا تملك الطعم الحلو وتكون خاملة بصورة أساسية ومن أهمها النشاء، السلولوز، البكتين.

2.4 أحاديات السكاريد Monosaccharides

1.2.4 البنية والتسمية Structure and Nomenclature

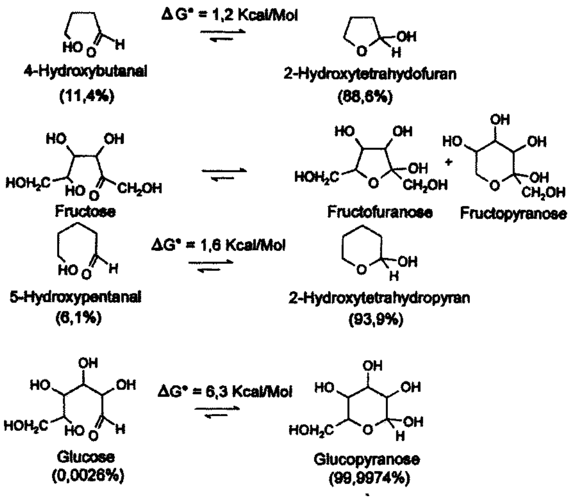
1.1.2.4 التسمية Nomenclature

أحاديات السكاريد هي ألدهيدات متعددة الهيدروكسيل (ألدوزات)، وتُعدُّ مشتقة من الغليسير ألدهيد، أو من كيتونات متعددة الهيدروكسيل (كيتوزات) مشتقة من ثنائي هيدروكسي الأسيتون بإضافة مجموعة CHOH إلى سلاسل الكربون. وتسمى المركبات الناتجة في سلسلة الألدوزات بعدد ذرات الكربون الكلية مثلاً التريوز triose كالغليسيرألدهيد كبداية والتتروزات الرباعية tetrose، الخماسية pentoses، السداسية أو الهكسوزات hexoses... الخ. وتبدأ سلسلة الكيتوزات من أبسط كيتوز ثنائي هيدروكسي الأسيتون، وهو ثلاثي تريولوز triulose يتبع بالتترولوزات tetruloses والبنتولوزات Pentuloses والهيكسولوزات hexuloses... الخ. ويشار إلى موقع زمرة الكيتون ببادئة رقمية مثلاً 2-بنتولوز، 3-هكسولوز. عندما يحمل أحادي السكاريد زمرة كربونيل أخرى يسمى. بـ ثنائي ألدوز dialdose (أي يحوي مجموعتـي ألدهيد)، ويسمى بـ أوزلوز osulose (عندما يحوي زمرتـي ألدهيد وكيتون) أو يسمى ثنائي أولوز diulose (عندما يحتوي زمرتـي كيتون). يؤدي استبدال زمرة-HO بذرة-H إلى تشكل سكر منقوص الأكسجين deoxysugar، وباستبدالها بزمرة-H_2N تتشكل مركبات أمينو منقوصة الأكسجين (قارن المعادلة 2.4). وبشكل مشابه إلى 4- أو 5-هيدروكسي ميثيل البنتانال تخضع الألدوزات (ابتداءً من التتروزات) والكيتوزات (ابتداءً من 2-بنتولوزات) إلى عملية تحلق داخل الجزيء مع تشكل هيمي أسيتال (نصف أسيتال) لتشكيل Lactols (المعادلة 3.4). باستثناء اريتروز erythrose، تتبلور أحاديات السكاريد بهذا الشكل الحلقي، وحتـى في المحلول، هناك توازن بين سلسلة الكربونيل المفتوحة وحلقات نصف الأسيتال Cyclic hemiacital مع زيادة نسبة الأخير. إن ميل أحاديات السكاريد للتحلق كبير مقارنة بهيدروكسي الألدهيدات، كما هو موضح بدلالة قيم $\Delta G°$ والتراكيز المتوازنة في محلول الايثانول 75% (قارن المعادلة 3.4).



(2.4)

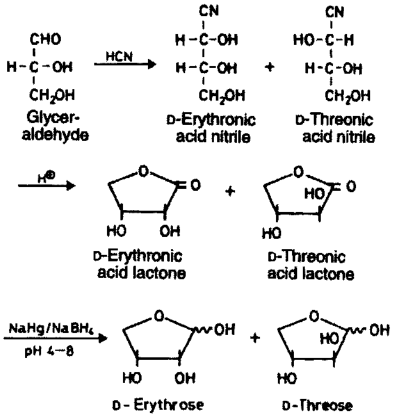
يمكن اعتبار اللاكتولات كما لو كانت مشتقات رباعي هيدروفوران أو رباعي هيدرو بيران، ومن ثم يشار إليها كـ: فيرانوز أو بيرانوز.



(3.4)

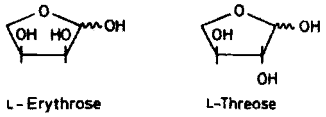
2.1.2.4 التهايؤ (التوضع الفراغي) Configuration

يملك الغليسيرألدهيد، التريوز، مركز عدم تناظر مرآتـــي واحد، لذا يوجد كزوج متخايل (مصاوغ مرآتـــي) enantiomer pair أي يوجد في الشكلين الشكل-D والشكل-L. واعتماداً على التعريف، تكون مجموعة الهيدروكسيل الثانوية على اليمين في D-غليسيرألدهيد وعلى اليسار في L-غليسيرألدهيد. وبالرغم من أن هذا التعبير (المصطلح) وضع بشكل اعتباطي إلا أنه برهن على صحته لاحقاً. يمكن من خلال اصطناع السيانهدرين الحصول من كل مصاوغ مرآتـــي enantiomer على زوج من المصاوغ الفراتـــي diastereomeric تتروزز اصطناع *Kiliani-Fischer*:



(4.4)

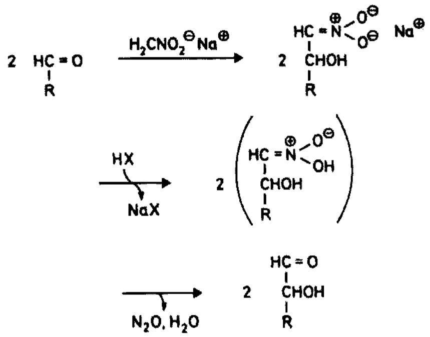
وبشكل مماثل يمكن الحصول على كل من L-أريتروز وL-تريوز من L-غليسيرألدهيد.



(5.4)

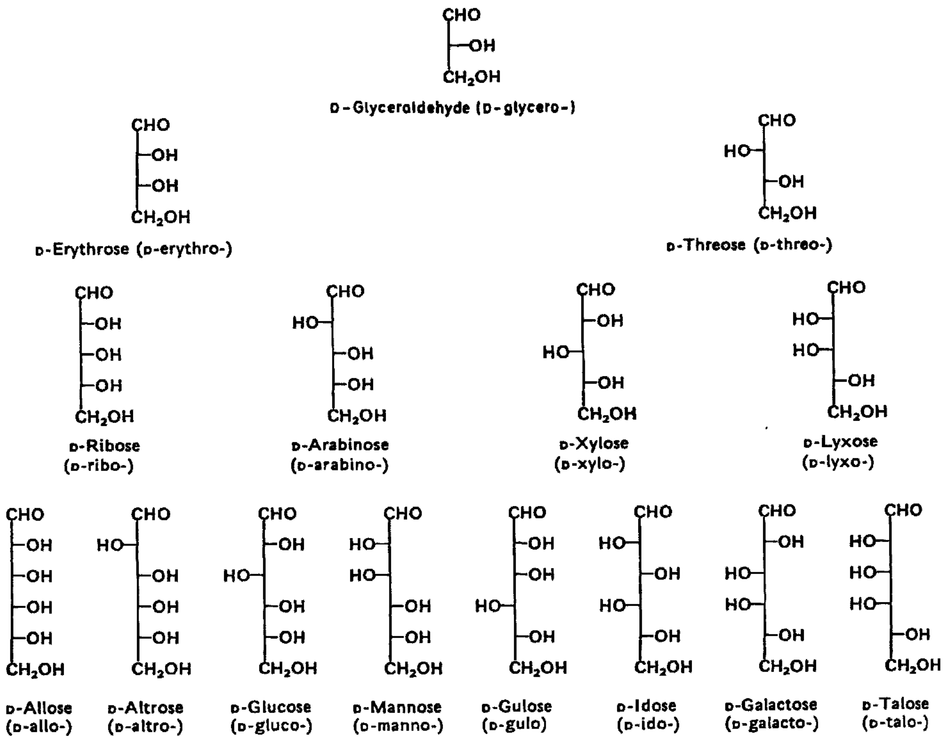
يمكن أيضاً أن ترجع التريلات إلى ألدوزات مصاوغات فراقية "دياستيرية" بـــ $PdO/BaSO_4$ عن طريق اجتياز مرحلة تشكل اللاكتون الوسطية (المتوسطة). هناك تفاعل آخر لتشكيل أحاديات السكاريد وهو اصطناع نتروألكان nitro alkane. تُفصل مركبات النترو المُصاوِغة الصِنْوية/الابيميرية/ epimeric nitro compounds، الناتجة من تفاعل الألدوز مع نترو الميثان،

كشوارد سالبة الشحنة (أنيونات) وتتحول إلى الألدوزات الموافقة بانشطار (انقسام) أسينيتروألكان acinitro alkane (تفاعل *Nef*).



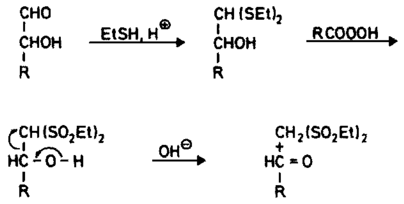
(6.4)

يمكن لأربعة تتروزات بعد تتابع تفاعلات السيانهدرين أن تعطي ثمانية بنتوزات بشكل كامل (كل تتروز يعطي زوجاً من الدياستيرات الجديدة وبزيادة مركز عدم تناظر مرآتـــي). التـــي بإمكانها بالتالي أن تنتج ستة عشر مماكباً من الهسكوزات المتخايلة فراغياً. تسمى المركبات المشتقة من D-غليسيرألدهيد بـــ D-ألدوزات. أما المركبات المشتقة من L-غليسير ألدهيد بـــ L-ألدوزات.



الشكل 4.1: D-ألدوزات وفق إسقاط *Fischer*

يحدث تفاعل تدرك هام للألدوزات عن طريق ثنائي السلفون لثنائي تيوالأسيتال:



(7.4)

يظهر (الشكل 1.4) صيغ وأسماء D-ألدوزات باستخدام إسقاطات *Fischer* المبسطة وجمعت الألدوزات الهامة المتشكلة في الغذاء في (الجدول 1.4). إن المُصاوِغات الصِنْوِية/الإيبميرات/هي أحاديات السكاريد التـــي تختلف بالتوضع الفراغي على ذرة كربون يدوية (عدم تناظر مرآتـــي) واحدة فقط. D-غلوكوز وD-مانوز هما مُصاوغان صِنْويان/ايبيميران/ بالنسبة للكربون-2 (2-مُصاوِغٌ صِنْوِي). D-غلوكوز وD-غالاكتوز مُصاوِغان صِنْويان/ايبيميران/ بالنسبة للكربون-4 (4-مُصاوِغٌ صِنْوِي).

الجدول 1.4: وجود الألدوزات

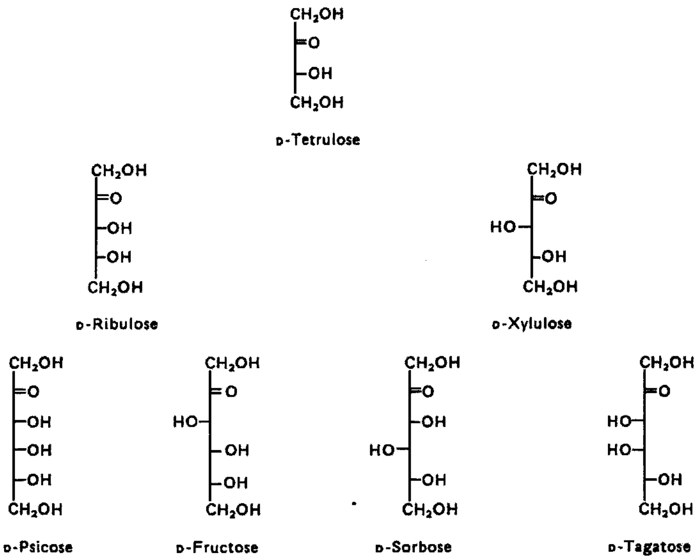
الاسم والبنية	الوجود
Pentoses	
D-Apiose (3-C-Hydroxy-methyle-D-glycero)	البقدونس، بذور الكرفس
L-Arabinose	نباتات الصمغ، هيمي سيلولوزات، البكتينات، غلوكوزيدات
2-Deoxy-D-ribose	الحمض الريبـــي منقوص الأكسجين
D-Lyxose	الخميرة، الحمض النووي
2-O-Methyl-D-xylose	هيمي سيلولوزات
D-Ribose	الحمض النووي الريبـــي
D-Xylose	الزيلان Xylanes، هيمي سيلولوزات، نبات الصمغ، غلوكوزيدات
Hexoses	
L-Fucose (6-deoxy-L-galactose)	حليب الإنسان، الطحالب البحرية (الاشنيات)، نبات الصمغ، صمغ نباتـــي
D-Galactose	واسع الانتشار في قليلات وعديدات السكاريد
D-Glucose	واسع الانتشار في النباتات والحيوانات
D-Mannos	واسع الانتشار، الحجر الأساسي لبناء عديدات السكاريد
L-Rhamnose (6-Deoxy-L-mannose)	نبات الصمغ والمواد الهلامية النباتية، غلوكوزيدات

تُشكِّل المتخايلات D- وL-تترولوز tetrulose بإضافة (إدراج) مجموعة CHOH إضافية للصيغة بين مجموعة الكيتون ومجموعة CHOH الموجودة، سلسلة من D- وL-2-كيتوزات. يعطي (الشكل 2.4) D-2-كيتوزات وفق إسقاطات *Fischer* المبسطة.

تشمل المعلومات المدونة في (الجدول 2.4) على الكتيوزات الهامة في الغذاء.

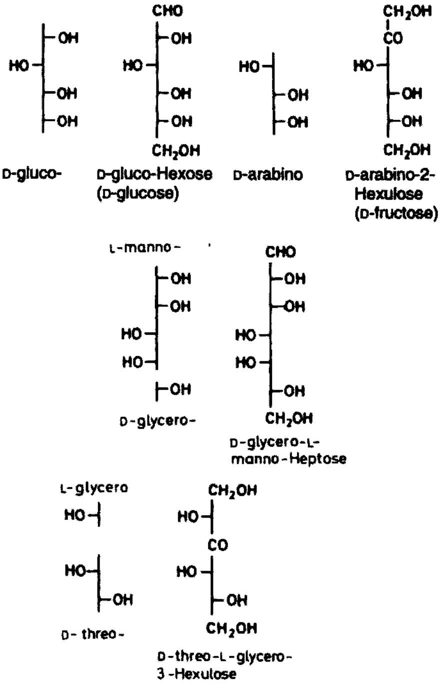
الجدول 2.4: وجود الكيتوزات

الاسم والبنية	الوجود
Hexulose	
D-Fructose	يوجد في النباتات والعسل
D-Psicose	يوجد في بقايا المولاس المخمر
Heptulose	
D-manno-2-Heptulose	في فاكهة الأفوكادو
Octulose	
D-glycero-D-manno-2-Octulose	في فاكهة الأفوكادو
Nonulose	
D-erythro-L-glucu-2-Nonulose	في فاكهة الأفوكادو



الشكل 2.4: إسقاط *Fischer* للكيتوزات

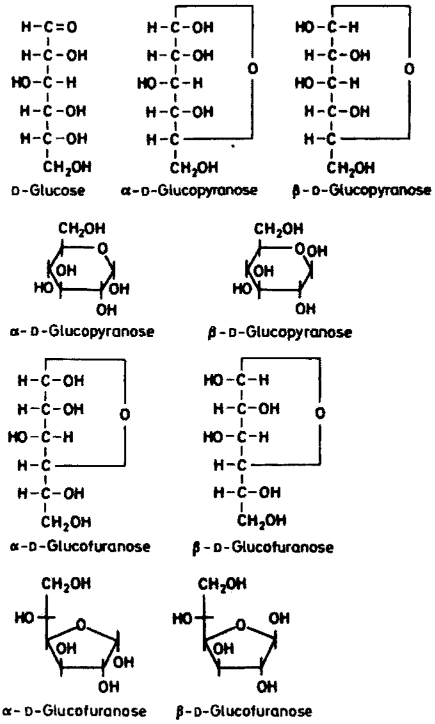
تستخدم المختصرات لتبسيط عرض الصيغ البنيوية للمركبات وتكون عادة مؤلفة من الحروف الأولى من اسم أحادي السكاريد. يعطي (الشكل 1.4) بادئة التهايؤ والمشتقة من الأسماء العادية والممثلة للتهايؤ المعيّن المطبق في تصنيف أحاديات السكاريد وبالتالي فإن التسمية النظامية لـ D-غلوكوز وD-فركتوز هي D-غلوكو-هكسوز وD-أرابينو-2-هكسولوز. إن مثل هذه التسمية تجعل من الممكن الدلالة المنهجية لكل السكريات الأحادية التـي تحتوي أكثر من أربعة مراكز عدم تناظر مرآتـي. وفقاً لهذه الطريقة، يعطى الجزء المجاور لزمرة الكربونيل بادئة أكبر في حين الجزء الأبعد من زمرة الكربونيل يشار إليه



(8.4)

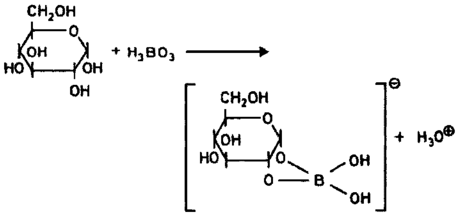
أولاً. أما في حالة الكيتوزات، فيفصل قسما (جزأي) الجزيء بمجموعة الكيتون. في التسمية البادئة المرافقة، كما في الألدوزات، القسم الذي يملك ذرة كربون الأبعد من مجموعة الكيتون يشار إليه أولاً، وعلى كلٍ، عندما لا يملك أحادي السكاريد أكثر أربعة مراكز لا متناظرة (عدم تناظر) يمكن أن تحذف الوحدتين المفصولتين بزمرة الكيتو أثناء تسمية سلسلة الكيتوز. توضح الأمثلة في المعادلة 8.4 القاعدة.

يزود تشكل اللاكتول مركز عدم تناظر جديد، وبالتالي مركبين دياستيرين إضافيين لكل من البيرانوز والفورانوز، يدعى هذان المتماكبان المتخايلان مصاوغان كربونيليان anomers ويشار لهما بالشكل α والشكل-β. توضح المعادلة 9.4 متخايلي جزئية D-غلوكوز في صيغة حلقة *Tollens* وإسقاطات *Haworth*.



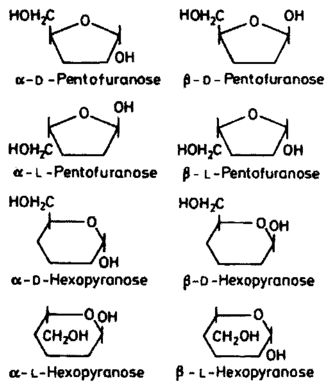
(9.4)

يزيد الترتيب Cis /المقرون/ لزمرتي-OH في الموقع C-1 وC-2 للمركب α-D-غلوكوبيرانوز بخلاف مماكبها β-المصاوغ الكربونيلي، ناقلية حمض البور، فيشكل معقد البورات الأكثر حمضية من حمض البور بحد ذاته (قارن المعادلة 10.4).



(10.4)

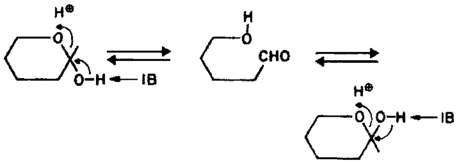
في صيغة حلقة *Tollens*، السلسلة-D، تكون زمرة الهيدروكسيل لـ α-مُصاوِغ كَرْبُونيلِيّ في ذرة الكربون الأولى C-1 على اليمين وتكون زمرة-OH لـ β-مُصاوِغ كَرْبُونيلِيّ على اليسار. توجد زمرة-HO في إسقاط *Haworth*، للمُصاوِغين الكَرْبُونيلِيّن α/β في السلسلة-D أسفل/أعلى مستو حلقة البيرانوز أو الفورانوز، ويكون العكس صحيحاً في السلسلة-L. (قارن المعادلة 4.11).



(11.4)

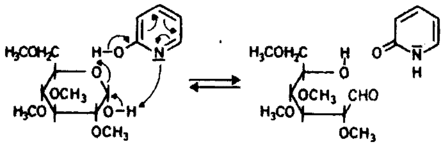
يمكن أن يوجد أحادي السكاريد في المحلول بخمسة أشكال كلية مع الشكل مفتوح السلسلة. تنخفض كمية الشكل مفتوح السلسلة وبشكل كبير وبسبب الميل الشديد اتجاه التحلقن فإن نسبة الشكل مفتوح السلسلة ينخفض جداً. وتعتمد مساهمة وجود الأشكال الحلقية المختلفة إلى حالة التوازن في المحلول على التهايؤ. وفي المحلول المائي يكون لـ D-الغلوكوز في شكل البيرانوز، مع المصاوِغ الكَرْبُونيلِيّ-α 36%، والمصاوِغ الكَرْبُونيلِيّ-β 64%، في حين نسبة حلقة الفورانوز أقل من 1%، وتختلف حالة التوازن وبشكل كبير بين السكريات (قارن الجدول 6.4).

يدعى التحول إلى أشكال هيمي أسيتال مختلفة بالتَدوير المُتَبَدِّل mutarotation وينتج عبر المركبات الكربونيلية مفتوحة السلسلة. إن فتح الحلقة المحفزة بالحمض – أساس هي المرحلة المحددة لسرعة التفاعل:



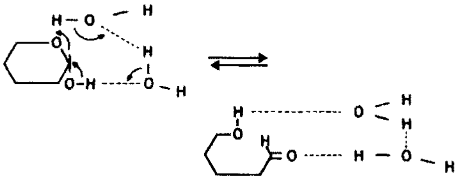
(12.4)

يصل 6,4,3,2-رباعي ميثيل-D-غلوكوز حالة التوازن في البنـــزن بسرعة من خلال الفعل المركز للكريزول والبيريدين كمحفزات حمض – أساس (الجدول 3.4) إن الكواشف ثنائية الوظيفة مثل 2-بيريدون وحمض البنـــزوئيك هي محفزات حمض – أساس فعّالة خاصة في المحلات القطبية واللاقطبية:



(13.4)

كذلك يمكن أن يكون الماء محفزاً ثنائي الوظيفة:



(14.4)

الجدول 3.4: سرعة التَدْوير المُتَبَدِّل لـــ 6,4,3,2-رباعي ميثيل-D-غلوكوز (0.09 مول/ل) في البنـــزن.

المحفز	(kmin^{-1})	k_{rel}
–	7.8×10^{-5}	1.0
Pyridine (0.1 mol/l)	3.7×10^{-4}	4.7
p-Cresol (0.1 mol/l)	4.2×10^{-4}	5.4
Pyridine + p-cresol (0.1 mol/l)	7.9×10^{-3}	101
2-Pyridone (0.1 mol/l)	1.8×10^{-1}	2307
Benzoic acid (0.1 mol/l)	2.2	28,205

تملك سرعة تفاعل تحول الأشكال -α و-β حداً أدنـــى في الأوساط المائية في مجال pH 2-7. كما هو موضح في الفقرة 2.2.1.10 مع اللاكتوز، وتزداد سرعة التفاعل بشكل كبير (سريع) خارج هذا المجال.

3.1.2.4 الهيئة Conformation

يمكن تفسير سلسلة من الخواص الفيزياكيميائية لأحاديات السكاريد فقط وفقاً لصيغتها الهيئية (*Reeves* formulas).

إن الهيئة المفضلة للبيرانوز تلك التـــي تدعى هيئة الكرسي وليس هيئة القارب - الملتو. حيث تملك الأولى ثباتية ترموديناميكية أعلى. وهيئتـــي الكرسي-C هما $^4C_1$ (يرمز الرقم العلوي على رقم ذرة-C في الموقع العلوي للكرسي، في حيـــن يرمز الرقم السفلي إلى رقم ذرة الكربون الواقعة أسفل الكرسي؛ وعادة يشار إليهما بـــ C1 أو O-خارج O-outside). والشكل $^1C_4$ (عادة يشار إليها كـــ 1C، الصورة المخايلة لـــ C1، وتتوضع C-1 في أعلى الكرســـي وC-4 في الموقع السفلي، أو ببساطة الشكل O-داخل O-inside ويفضل الشكل (الامتثال) $^4C_1$ في سلسلة D-بيرانوز مع أغلب المجموعات كبيرة الحجم مثلاً HO وخصوصاً CH_2OH مصحوبة بتوضعات استوائية. إن تفاعل (التزاحم الفراغي) المجموعات الضخمة يكون أقل في أمثال هذه الهيئة، وبالتالي تكون أكثر استقراراً، يختلف هذا عن الهيئة C_4، حيث تتجمع مجموعات الزمر الكبيرة الحجم في الوضع المحوري وبالتالي يؤدي إلى عدم الاستقرار الترموديناميكي للجزيء (الجدول 4.4).

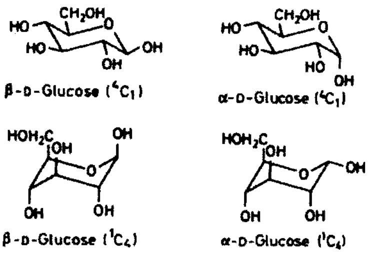
الجدول 4.4: الطاقة الحرة للتداخلات غير المرغوب فيها بين الابدال في حلقة رباعي هيدروبيران

التداخل	الطاقة kJ/mole [a]
$H_{ax} - O_{ax}$	1.88
$H_{ax} - C_{ax}$	3.76
$O_{ax} - O_{ax}$	6.27
$O_{ax} - C_{ax}$	10.45
$O_{eq} - O_{eq}/O_{ax} - O_{eq}$	1.46
$O_{eq} - C_{eq}/O_{ax} - C_{eq}$	1.88
التأثير التصاوغي/التماكبي[b]	
for O_{eq}^{c2}	2.30
for O_{ax}^{c2}	4.18

[a] محول مائي، درجة حرارة الغرفة

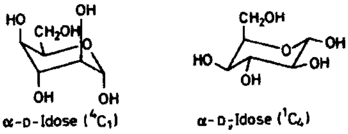
[b] لاعتبارها فقط في حالة الوضع الاستوائي لمجموعة HO المصاوغ الكربونيلي

يعد β-D-غلوكوبيرانوز في الهيئة $^4C_1$ حالة استثنائية، تتوضع فيه المتبادلات استوائياً في حين في الهيئة $^1C_4$ تكون جميعها محورية (المعادلة 15.4). يحوي α-D-غلوكوبيرانوز في الهيئة $^4C_1$ مجموعة محورية واحدة في C-1 وهو أيضاً أقل طاقياً بكثير. (قارن الجدول 5.4).



(15.4)

يختلف ترتيب المتبادلات، على سبيل المثال، في α-D-إيدوبيرانوز حيث تتوضع المتبادلات في الوضع المحوري في الهيئة $^4C_1$ (تكون زمر-HO المحورية في الموقع 1, 2, 3, 4) ما عدا في زمرة-CH_2OH تكون استوائية. على كلٍ، تفضل الهيئة $^1C_4$ ترموديناميكياً أكثر بالرغم من كون زمرة-CH_2OH محورية (قارن الجدول 5.4).



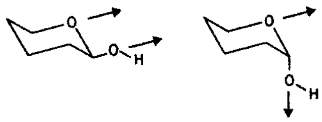
(16.4)

الجدول 5.4: السخانات الحرة النسبية للهيكسوبيرانوزات

Hexopyranose	الهيئة	$\Delta G°$ (kJ/mole)
α-D-Glucose	$^4C_1$	10.03
	$^1C_4$	27.38
β-D-Glucose	$^4C_1$	8.57
	$^1C_4$	33.44
α-D-Mannose	$^4C_1$	10.45
β-D-Mannose	$^4C_1$	12.33
α-D-Galactose	$^4C_1$	11.91
β-D-Galactose	$^4C_1$	10.45
α-D-Idose	$^4C_1$	18.18
	$^1C_4$	16.09
β-D-Idose	$^4C_1$	16.93
	$^1C_4$	22.36
α-D-Altrose	$^4C_1$	15.26
	$^1C_4$	16.09

وهناك حالة استثنائية أخرى (أو بالأحرى حالة حدية) هي α-D-ألتروبيرانوز. تملكُ الهيئتان (O-خارج، O-داخل) عملياً الثباتية نفسها في هذا السكر (قارن الجدول 5.4).

يمكن أن تحسب الطاقة الحرة للهيئات في سلسلة البيرانوز من طاقات التداخل (التفاعل الجزئية) (المشتقة من المعطيات التجريبية). وسيؤخذ بعين الاعتبار فقط تآثرات 1,3-ثنائي المحور (باستثناء التفاعل بين ذرات الهيدروجين)، وتآثر 1,2- يساري أو ترنح 60° لمجموعتـــي-HO والتآثرات بين مجموعات -HO وبين مجموعة -CH_2OH. جمعت طاقات التفاعل الجزئية في (الجدول 4.4)، وحسبت السخانات الحرة النسبية $\Delta G°$ من هذه المعطيات للهيئات المختلفة وعرضت في (الجدول 5.4). وهناك فعل آخر يؤخذ بعين الاعتبار إضافة إلى طاقات التداخل (التفاعل) يؤدي لفقدان استقرار زمرة-HO للمصاوغ الكربونيلي في الوضع الاستوائي، في حين يؤدي إلى استقرار هذه الزمرة في الوضع المحوري. وهذا يسمى تأثير الفعل التصاوغي *anomeric effect*ويعزى إلى التنافر بين ثنائيات الأقطاب المتوازية. فإذا كانت زمرة 1-OH للمُصاوِغ الكَربُونيليّ-β في الموقع الاستوائي (قارن المعادلة 17.4) يحدث التنافر بين روابط ذرة الكربون المستقطبة –5 وأكسجين الحلقة وذرة الكربون 1- وأكسجين مجموعة-OH للمصاوغ الكربونيلي. يجبر التنافر مجموعة-HO للمصاوغ الكربونيلي لتأخذ موضعاً أكثر ثباتية وهو الوضع-α.



(17.4)

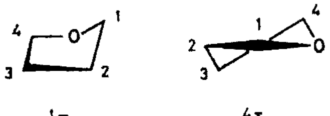
تؤثر أيضاً بدائل أخرى في الفعل الأنوميري وبخاصة مجموعة-HO في الموقع C-2. هنا يعود هذا الفعل إلى تشكل ثنائي قطب عكسي، يعزز التوضع المحوري الثبات بشكل أفضل من التوضع الاستوائي. وبشكل مماثل، في حالة التوازن في الماء، يكون D-مانوز بنسبة 67% في الشكل-α، في حين α-D-غلوكوز أو α-D-غالاكتوز يكونان فقط بنسبة 36% و32% على التوالي (جدول 6.4)، ويزداد الفعل التصاوغي (تداخل ثنائي قطب - ثنائي قطب) بتناقص ثابت العزل الكهربائي لجملة المحل. مثلاً، عندما يستبدل الماء بالميثانول.

الجدول 6.4: التركيب التوازنـــي للألدوزات والكيتوزات في المحلول المائي[a]

المركب	T (°C)	α-Pyranose	β-Pyranose	α-Furanose	β-Furanose
D-Glucose	20	36	64	–	–
D-Mannose	20	67	33	–	–
D-Galactose	20	32	64	1	3
D-Idose	60	31	37	16	16
D-Ribose	40	20	56	6	18
D-Xylose	20	35	65	–	–
D-Fructose	20	–	76	4	20

[a] القيم %

تعزز أيضاً ألكلة مجموعة-HO للاكتول الفعل الأنوميري (جدول 7.4) حيث أن إرجاع ثابت العزل الكهربائي للمحل (مثال التحول من الماء إلى الميثانول)، يؤدي إلى زيادة تداخل ثنائي قطب-ثنائي قطب، ويعزز أيضاً تأثير الفعل التصاوغي، وتظهر المصاوغات الهيئية للفورانوز أيضاً كون حلقتها غير مستوية. هناك هيئتان أساسيتان وهما، الظرف (E) والملتو (T) الأكثر ثباتية. ويوجد في المحلول مزيج من المشكالات المتشابهة بالطاقة (قارن المعادلة 18.4).



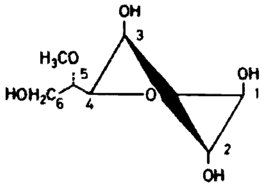
(18.4)

الجدول 7.4: مصاوغات ميثيل غلوكوزيد في المتيانول (1% HCl) في الحالة التوازنية[a]

المركب	α-Pyranoside	β-Pyranoside	α-Furanoside	β-Furanoside
Methyl-D-glucoside	66	32.5	0.6	0.9
Methyl-D-mannoside	94	5.3	0.7	0
Methyl-D-galactoside	58	20	6	16
Methyl-D-xyloside	65	30	2	3

[a] القيم %

يجبر تأثير الفعل التصاوغي (وبشكل مفضل) مجموعة-HO التصاوغية للتوضع في الوضع المحوري. ويحدث هذا خصوصاً في حالة مجموعة-HO المرتبطة بذرة الكربون C-2 وهي محورية أيضاً. يصبح الهيئة الملتوية $^{3}T_2$ الشكل المسيطر عندما يمنع أو يعاق تشكل حلقة البيرانوز، كما في O-5-ميثيل-D-غلوكوز.



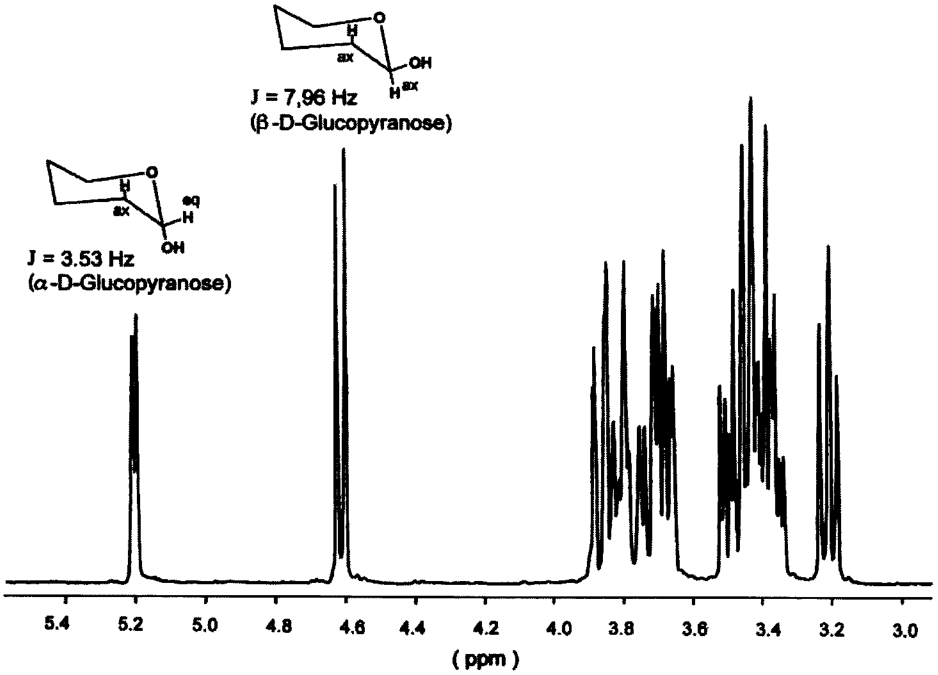
5-O-Methyl-β-D-glucose ($^3T_2$)

(19.4)

ويكون البيرانوز عموماً أكثر ثباتاً من الفورانوز كون هيئة الأول وليس الثاني هي السائدة في أغلب أحاديات السكاريد (جدول 6.4).

إن تركيب المصاوغات في المحلول المائي بعد حدوث التوازن، قد جُمع من أجل عدد من أحاديات السكاريد في الجدول 6.4. وتم التحقق من أمثال هذا التركيب عن طريق قياس الاستقطاب، وبالأكسدة بوساطة البروم، حيث يحدث تفاعل β-بيرانوز بسرعة أكبر بكثير من تفاعل α-بيرانوز، قبل كل شيء، عن طريق مطياف الطنين النووي المغناطيسي (^{1}H-NMR).

تستبدل في مطياف الطنين المغناطيسي البروتوني للسكريات، البروتونات المرتبطة بالأكسجين والتي تعقّد الطيف بالاشتقاق (بتحويلها إلى مشتقات O-أسيل) أو تستبدل بدوتيريوم عندما يُحلّ السكر بمحلول D_2O. يختلف الانزياح الكيميائي للبروتونات الباقية والمرتبطة تساهمياً بالكربون. وبسبب فعل الحماية الأقل لذرتي الأكسجين في الموقع α، يظهر البروتون على ذرة كربون المصاوغ الكربونيلي "الأنوميرية" في حقل مغناطيسي أخفض من البروتونات الأخرى، ويزداد الانزياح الكيميائي وفق التسلسل: بيرانوزات < فورانوزات في المجال δ = 4.5-5.5 (لأحاديات السكاريدات الحرة). ونتيجة للتزاوج مع ذرة-H المرتبطة بـ C-2، يظهر البروتون (المصاوغ) الأنوميري بشكل مضاعف. والأكثر من هذا، البروتون المحوري (الشكل-β للسلسلة-D) يظهر في حقل أعلى من البروتون الاستوائي (الشكل-α للسلسلة-D). توضّح هيئة السكر بثابت التزاوج للبروتونات المجاورة، استوائي- استوائي، استوائي- محوري (ثوابت تزاوج صغيرة) أو محوري - محوري (ثوابت تزاوج أكبر).



الشكل 3.4: طيف رنين البروتون لـ D-غلوكوزين (في D_2O).

يُبين طيف الرنين البروتونـي لـ D-غلوكوز (الهيئة ${}^1C_4$) في D_2O في (الشكل 3.4). يظهر الشكل أولاً إشارات البروتونات في الموقع C-2 إلى C-6 ضمن المجال 3.9-3.2 ppm. يظهر أكبر ثابت تزاوج للتضاعف عند δ 4.62 (7.96 هرتز) موضع ثنائي المحور لذرات-H في C-1/C-2 وهكذا التوضع الاستوائي لمجموعة الهيدروكسي عند C-1. يدل هذا على هيئة β-D-غلوكوبيرانوز. يظهر البروتون الاستوائي في α-D-غلوكوبيرانوز (5.2 ppm) في حقل أخفض (أعلى ppm). يؤكد ثابت التزاوج الأصغر للتضاعف عند δ 5.2 (J = 3.53 Hz) الترتيب المحوري/الاستوائي لذرات-H في C-1/C-2 للمركب α-D-غلوكوبيرانوز.

يحسب محتوى كلا المصاوغين الكربونيليين (الأنوميرين) في المحاليل المائية من مساحة الإشارة. لا توجد α- و β-غلوكوفورانوز في المحاليل المائية (جدول 6.4).

يمكن شرح هيئة السكر أيضاً من مطيافية الرنين المغناطيسي النووي ${}^{13}C$. وبشكل مشابه لـ ^{1}H-NMR يختلف الانزياح الكيميائي لذرات الكربون المختلفة ويتأثر بالترتيب المكانـي لمستبدلات الحلقة.

2.2.4 الخواص الفيزيائية Physical Properties

1.2.2.4 الاسترطاب والانحلالية Hygroscopicity and Solubility

يختلف امتصاص السكريات للرطوبة في شكلها البلوري ويعتمد، على سبيل المثال، على بنية السكر، وجود المصاوغات الكربونيلية، ونقاوة السكر. تتناقص الانحلالية عندما تتكتل السكريات مع بعضها، كما يحدث هذا عادة في مساحيق أو حبيبات السكريات. ومن جهة أخرى، فإن احتباس رطوبة الأغذية بمحاليل السكر المركزة، مثلاً، شراب الغلوكوز، يستعمل منه في صناعة الخَبْز (baking industry).

إن انحلالية كل من أحاديات وقليلات السكاريدات جيدة في الماء، على كل يمكن أن تختلف المصاوغات الكربونيلية (الأنوميرات) بانحلاليتها بشكل كبير، كما هو موضح في حالة α- وβ-اللاكتوز (قارن الفقرة 2.2.1.10). تنحل أحاديات السكاريد إلى حد صغير في الايثانول وهي غير منحلة في المحلات العضوية مثل الايتر، الكلوروفورم أو البنـزن.

2.2.2.4 الدوران الضوئي- التَدْوير المُتَبَدِّل Optical rotation, Mutarotation

سُجلت ثوابت الدوران النوعي التـي يُشار إليها بـ [α] عند ضوء الصوديوم-D عند الدرجة 25-20م° في (الجدول 8.4) لبعض أهم أحاديات وقليلات السكاريد. حُسِبَ ثابت الدوران النوعي $[\alpha]_\lambda^t$ عند الأطوال الموجية المختارة ودرجة الحرارة من زاوية الدوران α، وفق المعادلة:

$$[\alpha]_\lambda^t = \frac{\alpha}{l \cdot c} \qquad (20.4)$$

حيث l طول أنبوب مقياس الاستقطاب مقدراً بالديسيمتر، وC عدد غرامات السكر الفعال ضوئياً في 100 مل محلول. الدوران الجزيئي، [M]، مناسب للمقارنة بين قيم دورانية المركبات التـي تختلف أوزانها الجزيئية.

$$[M]_\lambda^t = M\,[\alpha]_\lambda^t \qquad (21.4)$$

حيث تمثل M الوزن الجزيئي للمركب. وبما أنه تختلف القيم الدورانية للمصاوغات الكربونيلية (أنوميرات) وتختلف أيضاً بالنسبة لهيئات البيرانوز والفورانوز، لذلك تتغير زاوية الدوران للمحلول المحضر الطازج للمصاوغ إلى أن يستقر التوازن. تعرف هذه الظاهرة بالتَدْوِير المُتَبَدِّل. عندما يوجد التوازن بين مصاوغين فقط، كما هي الحال مع الغلوكوز (الشكلين α- و β-بيرانوز)، تتبع سرعة التفاعل حركية المرتبة الأولى:

$$-\frac{d\,c_\alpha}{d\,t} = k \cdot c_\alpha - k' \cdot c_\beta \qquad (22.4)$$

الجدول 8.4: الدوران النوعي لأحاديات وقليلات السكاريدات المختلفة

المركب	$[\alpha]_D$[a]
Monosaccharides	
L-Arabinose	+105
α-	+55.4
β-	+190.6
D-Fructose	−92
β-	−133.5
D-Galactose	+80.2
α-	+150.7
β-	+52.8
D-Glucose	+52.7
α-	+112
β-	+18.7
D-manno-2-Heptulose	+29.4
D-Mannose	+14.5
α-	+29.3
β-	−17
D-Rhamnose	−7.0
D-Ribose	−23.7
D-Xylose	+18.8
α-	+93.6
Oligosaccharides (including disaccharides)	
Cellobiose	+34.6
β-	+14.2
Gentianose	+33.4
Gentiobiose	+10
α-	+31
β-	−3
Oligosaccharides (continued)	
Kestose	+28
Lactose	+53.6
β-	+34.2
Maltose	+130
α-	+173
β-	+112
Maltotriose	+160
Maltotetraose	+166
Maltopentaose	+178
Maltulose	+64
Manninotriose	+167
Melezitose	+88.2
Melibiose	+ 143
β-	+ 123
Palatinose	+ 97.2
Panose	+ 154
Raffinose	+ 101
Saccharose	+ 66.5
α-*Schardinger*-Dextrin	+151
β-*Schardinger*-Dextrin	+ 162
γ-*Schardinger*-Dextrin	+180
Stachyose	+146

[a] درجة الحرارة 20-25°م.

يوجد تدوير متبدل بسيط في هذا المثال، بخلاف التدويرات المتبدلة للسكريات الأخرى، مثلاً، إيدوز الذي، إضافة إلى البيرانوز، يوجد أيضاً وعلى نحو كبير وفق شكل الفورانوز، وبالتالي تكون رتبة حرائك تَدْوِيْره المُتَبَدِّل أكثر تعقيداً.

3.2.4 الخواص الحسية Sensory Properties

تعد أحاديات وقليلات السكاريد والسكريات الكحولية الموافقة، مع بعض الاستثناءات، محليات (ذات طعم حلو). يملك D-β- مانوز طعم حلو- مر، وبعض قليلات السكاريد هي مرة الطعم، على سبيل المثال: جينتيوبيوز.

إن أكثر المحليات أهمية هي: السكاروز، شراب النشاء (مزيج من الغلوكوز، مالتوز ومالتو- قليلات السكاريد) والغلوكوز. وتعد السكريات المنقلبة، كشرابات الغلوكوز الحاوية على الفركتوز (شراب الذرة عال الفركتوز)، الفركتوز، اللاكتوز والكحولات السكرية، مثل السوربيتول، المانيتول وزايليتول (Xylitol) ذات أهمية أيضاً. وتختلف السكريات بجودة حلاوتها وشدة طعمها. حيث يمتاز السَكاروز عن السكريات الأخرى بطعمه السائغ (اللطيف) حتـــى في التراكيز العالية. تتناقص شدة طعم قليلات السكاريد بانتظام بازدياد طول السلسلة.

يمكن أن تقاس (شدة كثافة) الطعم بتحديد عتبة التعرف (التحسس) للسكر (أقل تركيزاً يمكن أن تبقى فيه الحلاوة مُلاحظة)، أو بالمقارنة مع مواد مرجعية (تراكيز متساوية الحلاوة). تتعلق قيم العتبة بألفة المستقبلة الكيميائية للطعم الحلو للمواد الحلوة وهي ذات أهمية في شرح العلاقة بين البنية الكيميائية للمركب وطعمه. من أجل الأغراض العملية، يكون لاستخدام

المواد المرجعية أهمية أكبر: تعتمد شدة الطعم على التركيز وتختلف بصورة كبيرة بين المركبات الحلوة.

الجدول 9.4: قيم عتبة الطعم للسكاريدات في الماء

السكر	عتبة حد التميز		عتبة حد الكشف	
	mol/l	%	mol/l	%
Fructose	0.052	0.94	0.02	0.24
Glucose	0.090	1.63	0.065	1.17
Lactose	0.116	4.19	0.072	2.60
Maltose	0.080	2.89	0.038	1.36
Saccharose	0.024	0.81	0.011	0.36

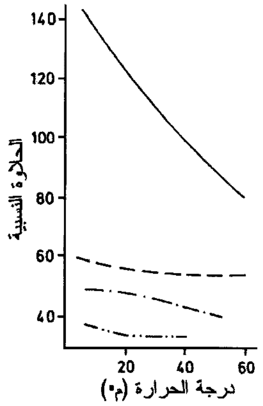
يختار عادة السَكاروز كمادة مرجعية، تسجل (الجداول 9.4، 10.4، 11.4) بعض قيم عتبة الحلاوة وتحليتها النسبية. أعطيت القيم المتوسطة مع حذف الانحرافات. تختلف عتبة التمييز للسكاروز المذكورة في الدراسات المرجعية بين 0.01 إلى 0.037 مول/ل.

الجدول 10.4: الحلاوة النسبية للسكريات والسكريات الكحولية نسبة للسَكاروز*

السكر/ السكر الكحولي	الحلاوة النسبية	السكر/ السكر الكحولي	الحلاوة النسبية
Saccharose	100	D-Mannitol	69
Galactitol	41	D-Mannose	59
D-Fructose	114	Raffinose	22
D-Galactose	63	D-Rhamnose	33
D-Glucose	69	D-Sorbitol	51
Invert sugar	95	Xylitol	102
Lactose	39	D-Xylose	67
Maltose	46		

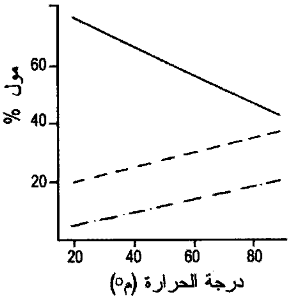
* 10% محلول مائي

لا تعتمد جودة وشدة الطعم على بنية المركبات فقط بل وعلى قائمة من المُتَثابِتات/ الأخرى للطعم مثل: درجة الحرارة، pH، ووجود مركبات محلية أو غير محلية إضافية.



الشكل 4.4: الاعتماد على درجة الحرارة للحلاوة النسبية لبعض السكاريدات (على أساس السكاروز 100 ≙ عند كل درجة حرارة، —— D-فركتوز، --- D-غلوكوز، —·— D-غالاكتوز، —··— مالتوز) (بحسب Shallen-berger and Birch, 1975).

يظهر اعتماد شدة الطعم على درجة الحرارة بشكل خاص في حالة D-فركتوز (الشكل 4.4) وتعتمد على اختلاف شدة الحلاوة للمصاوغات المختلفة: يعد β-D-فركتوز بيرانوز أحلى مصاوغ، ويتناقص تركيزه بازدياد درجة الحرارة (الشكل 5.4).

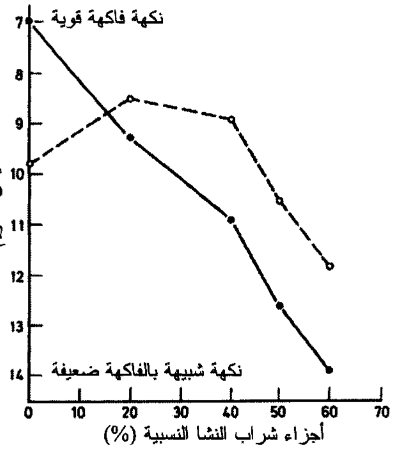


الشكل 5.4: الاعتماد على درجة الحرارة لتوازن التدوير المتبدل لـ D-فركتوز، (– β-D-فركتوبيرانوز، --- β-D-فركتوفورانوز، —·— α-D-فركتو فورانوز) (بحسب *Brich & Shallen-berger*, 1975).

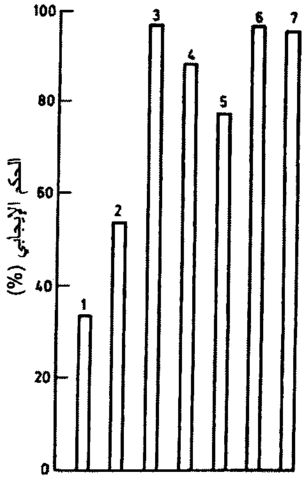
الجدول 11.4: تركيز (%) محاليل مائية متساوية الحلاوة للسكريات والسكريات الكحولية.

D-Fructose	D-Glucose	Lactose	Saccharose	D-Sorbitol	Xylitol
0.8	1.8	3.5	1.0		
1.7	3.6	6.5	2.0		
4.2	8.3	15.7	5.0	9.3	8.5
8.6	13.9	25.9	10.0	17.2	9.8
13.0	20.0	34.6	15.0		
16.1	27.8		20.0	28.2	18.5
	39.0		30.0		25.4
	48.2		40.0	48.8	

والأكثر من هذا، يوجد علاقة بين محتوى المحلول من السكر والخواص الحسية للمركبات العطرية الطيارة الموجودة. وحتى لون المحلول يمكن أن يؤثر في تقييم الطعم. توضح (الأشكال 6.4، 9.4) هذه الظاهرة في عصير الفواكه والفواكه المعلبة كأمثلة عن الأغذية المختارة.

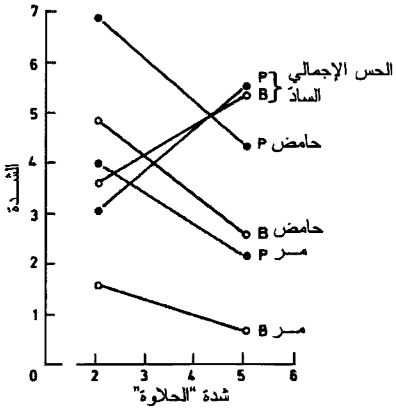


الشكل 6.4: التقويم الحسي لـ "نكهة شبيهة بالفاكهة" للدراق المعلب عند نسب مختلفة لـ سكاروز/شراب النشاء (•—• 60°، o—o 50° Brix) (بحسب *Pangborn*، 1959)

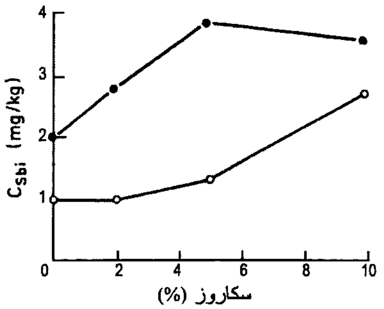


الشكل 7.4: التقويم الحسي للكرز المعلب والمحضر بمحليات مختلفة 3,2,1: 60 ,50 ,40% سكاروز، 4: 0.15 % سيكْلاَمات، 5: 0.05% سكارين، 6: 10% سكاروز + 0.10% سيكلامات، 7: 10% سكاروز+ 0.02% سكارين (بحسب *Salunkhe*، 1963)

والاستنتاج العام هو أن محتوى وتركيز العوامل المحلية يجب أن تضبط لكل توليفة طعام لإعطاء الإدراك Perception الحسي الأمثل.

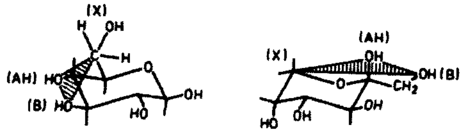


الشكل 8.4: التقويم الحسي للفئات "السارة pleasantness الاجمالية"، "الحامضة" و" المرة" المقابلة لشدة الحلاوة. B عنب الدب (o—o) وP (•—•) عصير التوت البري (بحسب *Sydow*، 1974).



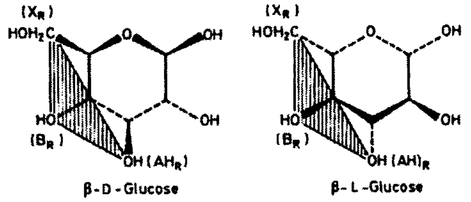
الشكل9.4: قيم عتبة الطعم المر لليمونين (o—o)، والنارنجين (•—• $\times 10^{-1}$) في المحلول المائي للسَكاروز (بحسب *Guadagni*، 1973).

إن المتطلب الأساسي ليكون المركب ذا طعم حلو هو أن يوجد في بنيته جملة مانحة/مستقبلة للبروتون (جملة -AH/B)، التـــي يمكن أن تزود بموقع (كاره للماء). X تتفاعل جملة-AH/B/X مع الجملة المتممة لمستقبل الطعم المتوضع على الحليمات الذوقية (buds)، بالاعتماد على دراسات جودة الطعم لمشتقات السكريات والسكريات منقوصة الأكسجين، اقترحت الجمل-AH/B/X لمركب β-D-غلوكوبيرانوز وβ-D-فركتوبورانوز على التوالي:



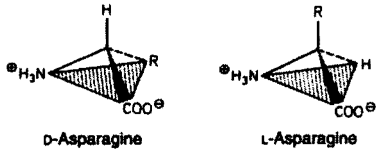
(23.4)

إن كلاً من β-D-غلوكوبيرانوز وβ-L-غلوكوبيرانوز حلوة الطعم. تظهر النماذج (models) الجزيئية أن جملة-AH/B/X لمكونات كلا السكرين تلائم (Fits) وبصورة متساوية مع الجملة المستقبلة المتممة-$AH_R/B_R/X_R$ (المعادلة 24.4):



(24.4)

أما بالنسبة لمصاوغات الأسباراجين المرآتية، فيكون الشكل-D حلو الطعم في حين الشكل-L ليس له طعم. هنا، بخلاف D- وL-غلوكوز يتفاعل الشكل-D فقط مع الجملة المتممة-$AH_R/B_R/X_R$:



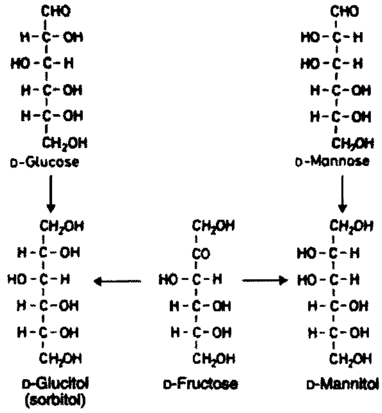
(25.4)

كما وُصف في الفقرة 1.1.8.8 قد وسِّعت الجملة-AH/B/X لتوضيح الفروقات الكبيرة في البنية وقوة التحلية التـــي يمكن أن توجد في المركبات لمختلف أصناف المواد.

4.2.4 التفاعلات الكيميائية والمشتقات Chemical Reactions and Derivatives

1.4.2.4 الإرجاع إلى سكريات كحولية Reduction to sugar alchols

يمكن أن تُرجع أحاديات السكاريد إلى الكحولات الموافقة باستعمال $NaBH_4$، أو كهرليتياً electrolytically أو عن طريق الهدرجة المحفزة. ويحصل على كحولين جديدين من الكيتوزات، مثلاً، الفركتوز حيث يتشكل مركز عدم تناظر جديد:



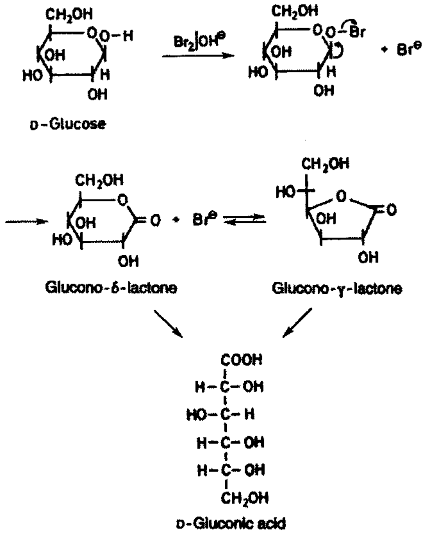
(26.4)

يشتق اسم الكحول من اسم السكاريد في كل حالة باستبدال اللاحقة -أوز (ose-) أو -أولوز (ulose-) باللاحقة -ايتول -(itol. الكحولات السكرية الهامة في تصنيع الغذاء هي زايليتول Xylitol، الوحيد فقط من البنتيتولات الأربع المستخدم (ميزوربيتول، L,D-أرابيتول، ميزوزايليتول Mesoxcylitol)، وفقط D-غلوسيتول (سوربتبول) D-glucitol وD-مانيتول من عشر أشكال متصاوغة فراغياً للهيكسيتولات hexitols [ميزو-ألليتول، ميزو-غالاكتيتول (dulcitol)، L,D-غلوسيتول (سوربيتول)، L,D- ايديتول، L,D-مانيتول، وL,D-ألتريتول]. تستخدم كبدائل للسكر في توليفات أغذية الحمية لإنقاص فعالية الماء "في الأغذية متوسطة الرطوبة" كالملينات، ومثبطات التبلور، ولتحسين خواص التميه للأطعمة الجافة. يوجد السوربيتول في الطبيعة في العديد من الفواكه، كما في الكمثرى، التفاح، الخوخ. يعد البالاتينيتول (مزيج من غلوكوبيرانوزيل غلوسيتول glucopyronosyl glucitol وغلوكوبيرانوزيل المانيتول) كحولاً سكرياً، وينتج باستخدام طرائق التكنولوجيا الحيوية بإعادة ترتيب السكاروز (1 ← 2 إلى 1 ← 6). متبوعاً بالإرجاع. والمالتيتول ناتج إرجاع السكاريد الثنائي المالتوز، يعد الأكثر استخداماً في توليفات الأطعمة.

2.4.2.4 التأكسد إلى الحموض الألدونية والحموض ثنائية الكربوكسيل والحموض الأورونية

Oxidation to Aldonic, Dicarboxylic and Uronic acids

تتأكسد في الشروط المعتدلة، مثلاً باستخدام ماء البروم في محاليل درائة طبيعية (معتدلة) أو الأوساط القلوية، الألدوزات إلى حموض ألدونية. تشمل عملية التأكسد مجموعة اللاكتول على وجه الحصر. يتأكسد β-بيرانوز بسرعة أكبر من الشكل-α. بما أن الشكل-β أكثر حمضية (قارن 3.1.2.4)، يمكن اعتبار أنيون البيرانوز هو الشكل الفعال، وناتج الأكسدة هو δ-لاكتون الذي يكون على توازن مع γ-لاكتون ومع الشكل الحر للحمض الألدونـــي. ويسود الأخير عند pH > 3.



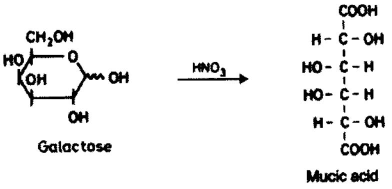
(27.4)

يمكن أن يتم انتقال اللاكتونات من الشكل-δ إلى الشكل-γ وبالعكس (vice versa) من خلال الشكل ثنائي الحلقة المتوسط.

يُحصل على اسم الحمض من إضافة اللاحقة أونيك أسيد (حمض – أونيك) (مثلاً ألدوز ← حمض الألدونيك).

يستعمل غلوكونو-δ-لاكتون في الطعام عندما يراد إبطاء تحرير الحمض كما في مساحيق الخَبزْ baking powder، النقانق النيئة المخمرة أو منتجات الألبان.

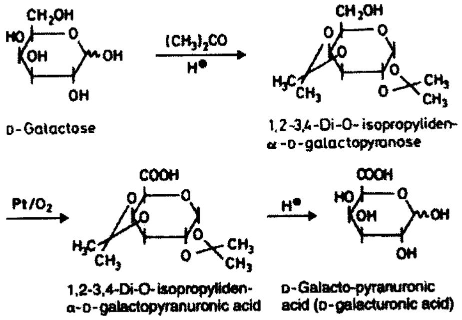
تؤدي معالجة الألدوزات بعوامل أكسدة أكثر قوة، مثل حمض الآزوت، إلى أكسدة مجموعة C-1 ألدهيد ومجموعة-CH_2OH، مؤدية إلى تشكل حموض ثنائية الكربوكسيل (التسمية: الاسم العادي للسكر الأصلي + اللاحقة حمض اريك)، وهكذا حمض الغالاكتاريك يحصل على (الاسم الشائع أو الاسم العادي trivial: حمض الصمغ mucic acid) من الغالاكتوز:



(28.4)

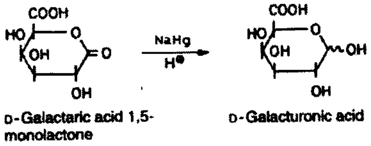
يمكن أن تُشكل الحموض ثنائية الكربوكسيل، بالاعتماد على تمايُزها (التوضع الفراغي)، أحاديات أو ثنائيات اللاكتون.

إن أكسدة مجموعة-CH_2OH بتثبيت وظيفة الكربونيل في الموقع C-1 بهدف الحصول على الحموض الأورونية (الحموض الكربوكسيلية الألدهيدية aldehydo carboxylic acid) ممكن فقط عند حماية مجموعة الكربونيل أثناء الأكسدة. هناك طريقة مناسبة، وهي إحصار مؤقت لمجموعات-HO المجاورة بتشكيل الكيتال حيث يفك الاحصار (deblocked) عند شروط حمضية لطيفة بعد انتهاء التأكسد في الموقع C-6:



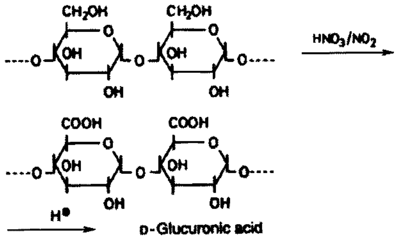
(29.4)

هناك إمكانية إضافية لاصطناع حمض الأورونيك وهي إرجاع أحاديات اللاكتون للحموض الألدارية الموافقة:



(30.4)

يشمل تطبيق صناعي آخر لاصطناع حمض الغلوكورونيك أكسدة أولية ومن ثم حلمهة النشاء:



(31.4)

يمكن أن تشكل الحموض الأورونية Uronic حلقات اللاكتون في أشكال البيرانوز أوالفورانوز، اعتماداً على تمايُزها.

يوجد عدد من الحموض الأورونية بوفرة في الطبيعة. وبعضها مكونات لعديدات السكاريد ذات الأهمية في تصنيع الغذاء،

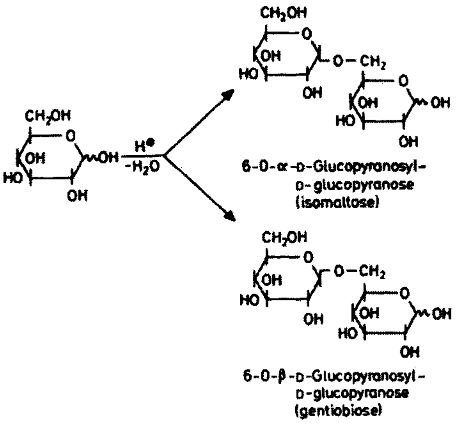
مثل مشكّلات الهلام وكعوامل مثخنة القوام، على سبيل المثال، البكتين (حمض D-غالاكتورونيك) ومشتق-الأعشاب البحرية حمض الألجينيك (حمض D-مانورونيك، حمض L-غولورونيك).

3.4.2.4 التفاعلات بحضور الحموض والقلويات Reactions in the Presence of Acids and Alkalis

تكون أحاديات السكاريد ثابتة نسبياً في أوساط مجال pH 3-7 بغياب المركبات الأمينية، وخارج حدود مجال الـ pH يحدث تحولات أكثر أو أقل شمولية، بالاعتماد على الشروط. تسود الأنيلة متبوعة بإزالة الماء مع الاحتفاظ بالسلسلة C، في الوسط الحمضي، أما في الأوساط القلوية المعتدلة (المتوسطة) فتسود عملية الأينلة متبوعة بتشدف Fragmentation (تفاعلات ألدولي – رجوعي) (*retro*-aldol reactions) وتفاعلات ثانوية للشدف (fragments) (إضافة ألدولية).

1.3.4.2.4 التفاعلات في أوساط حمضية قوية Reactions in Strongly Acidic Media

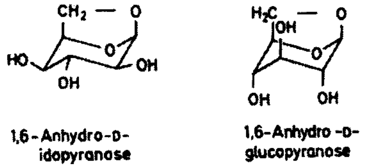
يحدث عكس حلمهة الغلوكوزيد (قارن 5.4.2.4)، أي إعادة تشكيل الغلوكوزيدات، في أوساط حموض معدنية ممددة. يحصل على كل من ثنائيات السكاريد وقليلات السكاريد الأعلى الممكنة، ولكن يحصل على نحو مميز على إيزومالتوز وجينتيوبوز من الغلوكوز:



(32.4)

تلاحظ أمثال هذه التفاعلات العكوسة مثلاً في الحلمهة الحمضية للنشا.

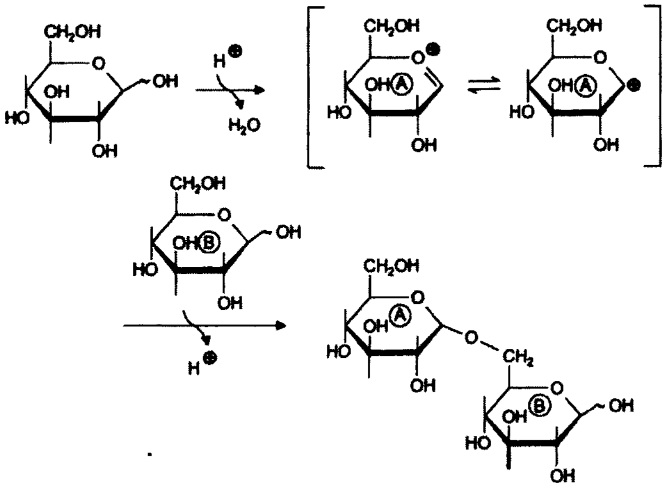
إضافة لتشكيل غلوكوزيدات بين الجزيئات، يمكن أن تتشكل روابط غلوكوزيدية داخل الجزيء عندما تكون هيئة السكاريد مناسبة. يتغير β-ايدوبيرانوز، الذي يظهر في الهيئة-$^1C_4$ بسرعة إلى 6,1-ايدوبيرانوز منقوص الماء، في حين يحصل نفس التفاعل مع β-D-غلوكوبيرانوز (الهيئة-$^1C_4$) فقط في أوساط ذات شروط أكثر قسوة، مثلاً،أثناء التحلل الحراري للغلوكوزو النشا أو السلولوز. يمكن أن يشكل تسخين شراب الغلوكوز لدرجات حرارة أعلى من 100°م المركب 6,1-غلوكوبيرانوز منقوص الماء، ولكن بكميات زهيدة:



(33.4)

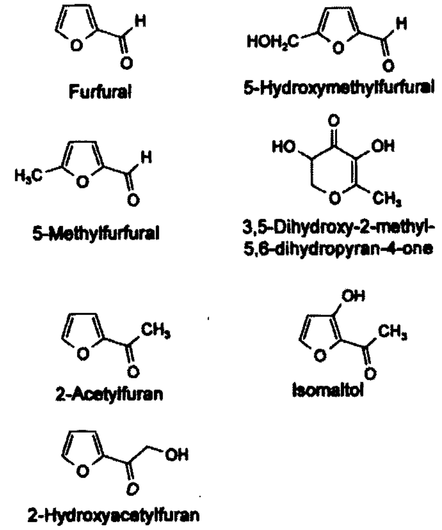
أثناء تشكيل المنتجات العكوسة، يفترض تشكل كاتيون الأوكسونيوم بوجود حموض قوية (التـي تعد عاملاً مؤلكلاً alkylating agent)، تتفاعل مع مجموعات الهيدروكسي النوكليوفيلية /أليفة النوة (nucleophilic)/ مع انشطار H^+

(المعادلة 34.4).



(34.4)

تفاعلات نزع الماء Dehydrating Reactions. إن تسخين أحاديات السكاريد تحت شروط حمضية، مثلاً، أثناء بسترة عصائر الفواكه أو خَبْز خبز الجاودار، ينتج زيادة لعدد كبير من مركبات الفوران والبيران (الأمثلة في المعادلة 35.4). يمكن أن يفسر تشكل هذه المركبات بتفاعلات الأينلة ونزع الماء من السكريات. ومما هو جدير بالملاحظة إنه في بعض المركبات أن مجموعة الألدهيد للألدوز تبقى أساسية في C-1 (الفورفورال، 5-هيدروكسي ميثيل الفورفورال، 5-ميثيل الفورفورال) وفي مركبات أخرى، تُرجع مجموعة الألدهيد إلى مجموعة ميثيل، كما هو موضح لاحقاً، ويشير هذا إلى سير التشكل في كل حالة.

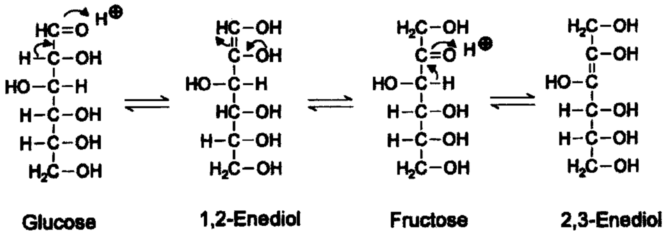


(35.4)

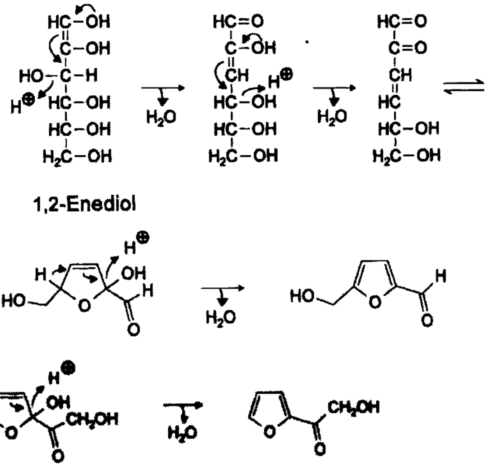
يبدأ سير التفاعل في الحمض ببطء مع الأينلة لمركبات متوسطة هامة تدعى الانديولات enediols، ويعطي الغلوكوز - 2,1انديول والفركتوز 3,2-اينديايول أيضاً (المعادلة 36.4). وابتداءً بالانديولات، الطريق التالي للتفاعل موضحاً في الأسفل.

تُوضح مراحل تشكل 5-هيدروكسي ميثيل الفورفورال (HMF) من 2,1-اينديايول في المعادلة (37.4). ويستخدم (HMF) أيضاً كمؤشر لتسخين الأغذية الحاوية على سكريات، مثل العسل. إن (إضافة *retro-Michael*) وهي حذف الماء عند C-3 ومن ثم عند C-4 يؤدي إلى تشكل 2,1-ديولوز (4,3-ثنائي أوكسوزون منقوص الأكسجين)، والذي بعد تحلقنه إلى الهيمي

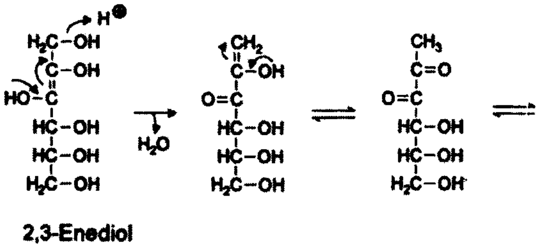
أسيتال (نصف أسيتال)، فإن ثنائي هيدرو فوران dihydrofuran يحرر جزيء ماء آخر، منتجاً HMF. وبنفس الطريقة، مثلاً، يمكن أن يصنع الفورفورال من البنتوزات و5-ميثيل الفورفورال ومن 6-ميثيل بنتوز الرامنوز. يمكن الحصول على 2-هيدروكسي أستيل الفوران، الذي يتشكل من الفركتوز على نحو مفضل، بدءاً من 3,2-انديول الموافق بحذف الماء عند C-4 والمتبوع بحذف الماء عند C-5 (المعادلة 38.4).



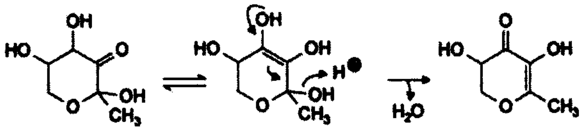
(36.4)



(37.4)



(38.4)



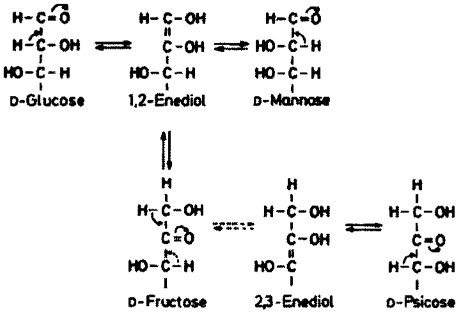
(39.4)

لا يحدث نزع ماء في الموقع C-4 لـ 3,2-انديول فقط بل من الممكن أن تُحذف مجموعة الهيدروكسيل في الموقع C-1 (المعادلة 39.4). يعطي مسار هذا التفاعل، بين المركبات الأخرى، 5,3-ثنائي هيدروكسي-2-ميثيل-6,5-ثنائي هيدروبيران-4أون، والذي يُستخدم أيضاً كمؤشر لعملية التسخين للأغذية. ويكون تشكل نوعين مختلفين من الانديولات هو سبب طيف واسع من المركبات الكيتوزات، مثل الفركتوز، أكثر من الألدوزات. وبوجود المركبات الأمينية تحدث كل التفاعلات التي أشير إليها هنا وبسهولة جداً أيضاً في مجال pH 3-7. وبما أن الحموض الأمينية الحرة توجد في العديد من الأغذية، فإن

التفاعلات المبينة هنا تحدث بالاتصال مع الطرق (المسارات) المناقشة في الفقرة 4.4.2.4.

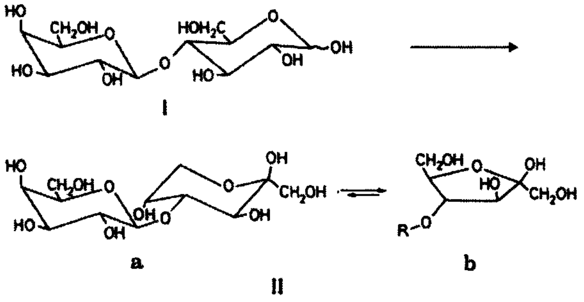
2.3.4.2.4 التفاعلات في محاليل قلوية قوية Reactions in Strongly Alkaline Solution

تحدث شروط التفاعل القلوي في الأغذية، على سبيل المثال، أثناء عزل السَكاروز من الشوندر السكري وإنتاج السلع المخبوزة القلوية. وبصرف النظر عن تفاعلات الأينلة، التـــي يمكن أن تحدث أيضاً في شروط حمضية ولكن تنجز وبصورة أكثر سرعة في الشروط القلوية، فإن تفاعل تدرك هيكل السكريات أهم صفة مميزة لتفاعلات التدرك المحفزة بالقلوي. إن كلٍ من الغلوكوز والمانوز والفركتوز على توازن من خلال 2,1-انديول الشائع. وأيضاً يوجد البسيكوز psicose بكمية صغيرة (قليلة) وهو المشتق من الفركتوز نتيجة الأنيلة-2,3.



(40.4)

في تفاعل المُصاوَغة هذا، والمعروف باسم إعادة ترتيب *Lobry de bruyn-van Ekenstein* فإن نوعاً واحداً من السكر يمكن أن يتحول إلى سكر آخر وبمردود مختلف بشكل كبير. ويلعب هذا التفاعل دوراً أثناء تحول الألدوز إلى كيتوز. على سبيل المثال، بوجود ألومينات الصوديوم كمحفز، يُعاد ترتيب اللاكتوز (4-O-β-D-غالاكتوبيرانوزيدو-D-غلوكوبيرانوز، I) إلى اللاكتولوز lactulose (4-O-β-D-غالاكتو-بيرانوزيدو-D-فركتوز):

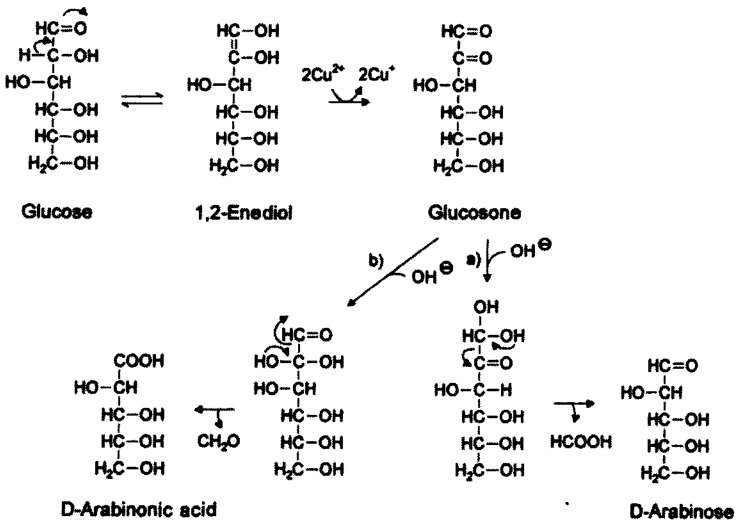


(41.4)

في هذا السكاريد الثنائي يوجد الفركتوز بصورة أساسية كبيرانوز (IIa)، ولدرجة صغيرة كفورانوز (IIb).

إن الاستفادة من اللاكتولوز في تغذية الأطفال هي تحت الاعتبار حيث يلعب دور عامل bifidus ويحمي من الإمساك المُعنّد.

تحدث عملية أكسدة الانديولات بوجود الأكسجين أو عوامل مؤكسدة أخرى، على سبيل المثال، Cu^{2+}، منتجة الحموض الكربوكسيلية. في مثل هذا التفاعل مع الغلوكوز، تكون المنتجات الرئيسية هي حمضي D-ارابينونيك والنمل بالإضافة إلى الفورم ألدهيد وD-أرابينوز (المعادلة 42.4). وبالاعتماد على شروط التفاعل، وبخاصة نمط القلوي الموجود، تتشكل أيضاً حموض هيدروكسية أخرى بسبب عملية الأينلة على طول الجزيء.



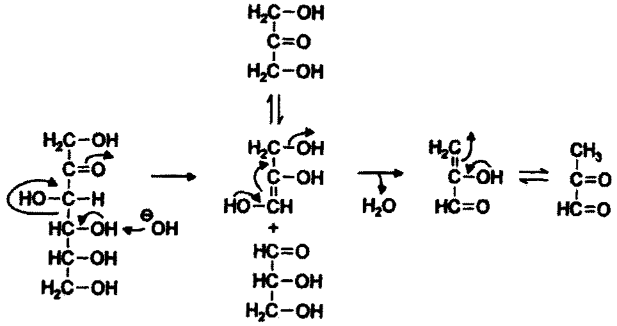
(42.4)

تستخدم عملية أكسدة السكر غير الاستكيومترية nonstoichiometric بوجود القلوي من أجل التحديد الوصفي والكمي للسكريات المرجعة (تفاعل *Fehling* بوجود طرطرات النحاس القلوية؛ تفاعل *Nylander* بوجود طرطرات البزموت الثلاثي؛ أو باستخدام محلول *Bendicts*، الذي تُعقد فيه أيونات النحاس بأيونات الحماضات).

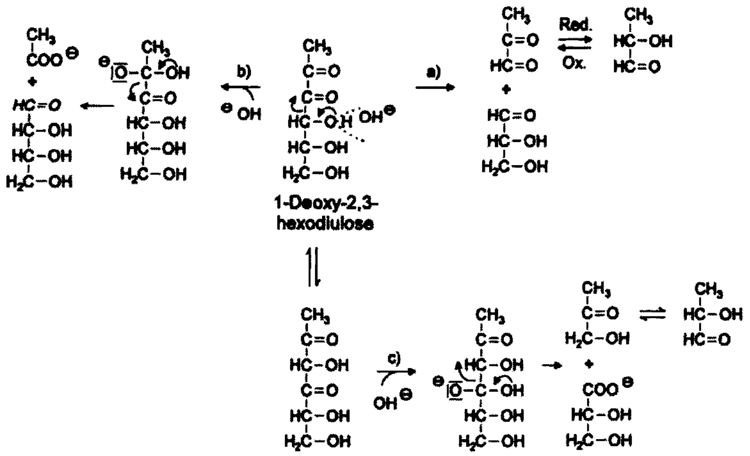
تتشكل كل من هيدروكسي الألدهيدات وهيدروكسي الكيتونات بانشطار السلسلة نتيجة لتفاعل ألدولي رجوعي retroaldol reaction تحت شروط غير مؤكسدة وباستخدام محاليل قلوية ممددة عند درجات حرارة مرتفعة أو في محاليل قلوية مركزة على البارد.

على سبيل المثال، يعطي الفركتوز غليسير ألدهيد وثنائي هيدروكسي الأسيتون (المعادلة 43.4)، يخضع الأخير بسهولة إلى عملية حذف ماء لإعطاء 2-اوكسوبروبانال (ميثيل غليوكسال). وابتداءً من 1-منقوص الأكسجين-3,2-هيكسوديولوز (hexodiulose) يؤدي العديد من مسارات التدرك إلى تشكل مركبات قصيرة السلسلة (المعادلة 44.4). ومن بين المركبات الأخرى المتشكلة 2-اوكسوبروبانال، أحادي هيدروكسي الأسيتون، وحمض الخل، وغليسيرألدهيد أو حمض الغليسيريك نتيجة التفاعل الألدولي-الرجوعي(a)، وانشطارات (انقسامات) α-ثنائي الكربونيل (b)، وانشطارات β-ثنائي الكربونيل (c).

وبما أن الأنيلة غير محصورة بأي قسم من الجزيء وبما أن عملية حذف الماء وتفاعلات الأكسدة والإرجاع غير مقيدة بالكمية، فإن طيف منتجات الانشطار الأولي واسع وكبير. إن هذه المنتجات الأولية ذات قدرة تفاعلية عالية وتعطي عدداً كبيراً من المنتجات الثانوية نتيجة تفاعلات تكاثف الأدولي (تفاعلات رجوعية *retro*-reactions) وتفاعلات *Cannizzaro* داخل الجزيء.



(43.4)



(44.4)

إن المركبات المتشكلة في شراب الفركتوز عند pH 8-10 المسخن مدة ثلاث ساعات مبيّنة في (الجدول 12.4). تُعد البنتولونات الحلقية cyclopentenolones مركبات نكهة رائحة الكراميل) النموذجية. يُبين تشكل 2-هيدروكسي-3-ميثيل -2-حلقي البنتن-1-أون كمثال مبين في (المعادلة 46.4). يتشكل المركب 5,3,1-ثلاثي منقوص الأكسجين-5,2-هكسيولوز (1,3,5-trideoxy-2,5-hexulose) كمركب وسطي خلال تفاعل تكاثف ألدولي لجزيئين من أحادي هيدروكسي الأسيتون (أو المصاوغ 2- هيدروكسي بروبانون). إن ارتباط ذرات الكربون 6 و2 يؤدي إلى حلقة كربونية carbocycle وهذه تنتج المركبات المرغوبة (المرجوة) بحذف الماء. وبشكل مشابه يمكن أن يسبب استبدال 1-هيدروكسي-2-بوتانون أو 3-هيدروكسي -2-بوتانون لجزيء واحد من هيدروكسي الأسيتون تشكل 2-هيدروكسي-3-اتيل أو 2-هيدروكسي-4,3-ثنائي ميثيل-2-حلقي البنتن-1-أون.

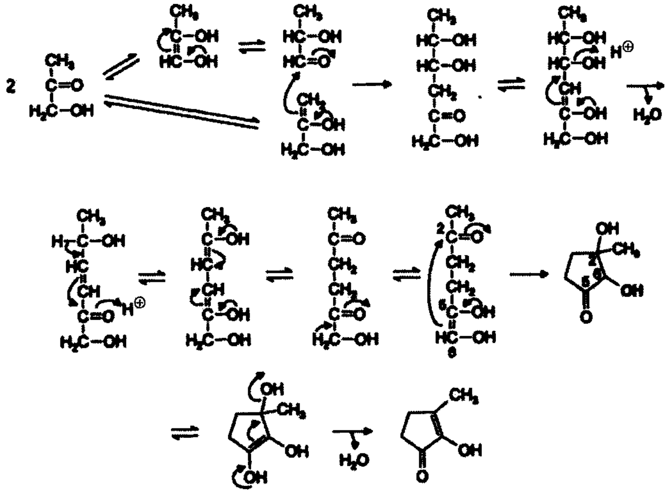
الجدول 12.4: منتجات التفاعل الطيارة الناتجة عن الفركتوز نتيجة التدرك قلوي (pH 8-10)

حمض الخل
Hydroxyacetone
1-Hydroxy-2-butanone
3-Hydroxy-2-butanone
4-Hydroxy-2-butanone
Furfuryl alcohol
5-Methyl-2-furfuryl alcohol
2,5-Dimethyl-4-hydroxy-3-(2H)-furanone
2-Hydroxy-3-methyl-2-cyclopenten-1-one
3,4-Dimethyl-2-hydroxy-2-cyclopenten-1-one
3,5-Dimethyl-2-hydroxy-2-cyclopenten-1-one
3-Ethyl-2-hydroxy-2-cyclopenten-1-one
γ-Butyrolactone

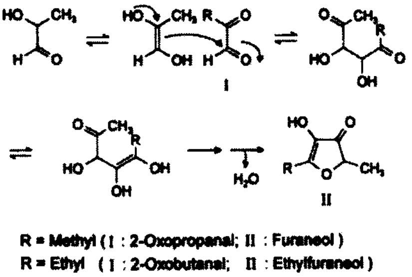
ومن بين المركبات الأخرى، شدف C-3 أيضاً طلائع تشكل 4-هيدروكسي-5,2-ثنائي ميثيل -3(H2)-فورانون (II, Furaneol فورانول)، الذي يمكن أن يتشكل، مثلاً، من 2-هيدروكسي بروبانال ومنتجات أكسدته، 2-أوكسو بروبانال (I في المعادلة 47.4). كما يُنتج استبدال 2-اوكسو البوتانال بـــ 2-أوكسو بروبانال ميثيل اتيل فورانول. وبطريقة مشابهة، يمكن أن يتشكل 3-هيدروكسي-5,4-ثنائي ميثيل-2(H5)-فورانون (سوتولون sotolon) من 3,2-بوتان ثنائي أون (2,3-butandione) (ثنائي أستيل) وغليكول ألدهيد (المعادلة 48.4).

تعد الحموض السكارينية saccharinic acids منتجات تفاعل نوعية لأحاديات السكاريد في الأوساط القلوية الشديدة (القوية)، وخصوصاً للمعادن القلوية الترابية. يحصل عليها في كل حالة كمصاوغ فراقي diastereomeric pairs عن طريق إعادة ترتيب حمض البنـــزيليك من deoxy-hexodiuloses وفقاً (للمعادلة a48.4). وفي الحقيقة، يعطي 1-منقوص الأكسجين -3,2-هيكسو ثنائي يولوز حمض السكارينيك ويعطي 3-منقوص الأكسجين-2,1-هيكسو ثنائي يولوز 3-deoxy-1,2-hexodiulose ميتا حمض السكارينيك ويعطي 4-منقوص الأكسجين-3,2-هيكسو ثنائي يولوز ايزو حمض السكارينيك (المعادلة b48.4).

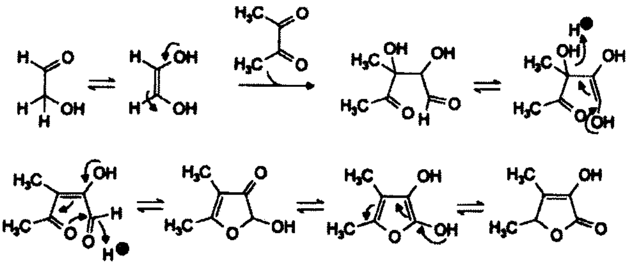
تحفز الأمونيا نفس التفاعلات كالقلويات والقلويات الترابية. يمكن أن تتبلمر منتجات التفاعل المتوسطة (الوسطية) لاحقاً منتجة تصبغات بنية لون السكر (Sucre couleur) أو تشكل عدد من مشتقات الايميدازول والبيرازين والبيريدين.



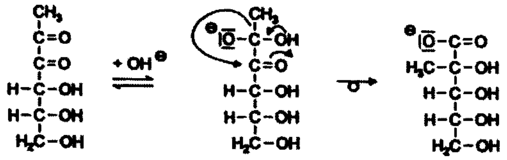
(45.4)



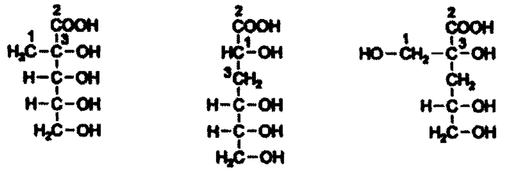
(46.4)



(47.4)



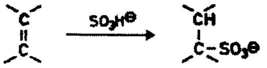
(a48.4)



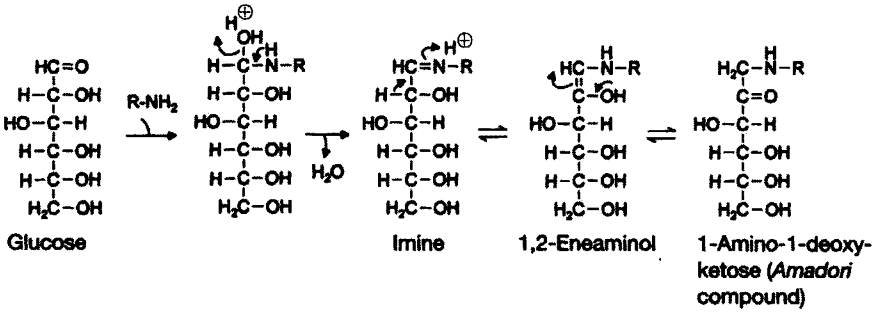
(b48.4)

3.3.4.2.4 الكرملة Caramelization

يُحصل على منتجات بنية اللون ذات رائحة كراميل نموذجية بصهر السكر أو بتسخين شراب السكر بوجود محفزات حمضية و/أو قلوية. غُطيت التفاعلات الحاصلة في الفقرتين السابقتين. يمكن أن تُوجه العملية أكثر باتجاه تشكل مركبات النكهة أو بدرجة أكبر نحو تراكم الأصبغة البنية. يعزز تسخين شراب السَكاروز في محلول دارئ /موقي/ من عملية تشدف الجزيء وبالتالي من تشكل مركبات النكهة. وتتشكل في المقام الأول مركبات ثنائي هيدروفوران - أونات، وحلقي بنتنولونات cyclopentenolones وحلقي هيكسنولونات cyclohexenolones والبيرونات pyrones (راجع 2.3.4.2.4). من جهة أخرى يعطي تسخين شراب الغلوكوز بوجود حمض الكبريتيك في وجود الأمونيا بوليميرات ملونة بصورة كثيفة (*Sucre couleur*). تزداد ثباتية والحلالية هذه البوليميرات بإضافة أنيون بيسلفيت إلى الرابطة المزدوجة.



(49.4)



(50.4)

4.4.2.4 التفاعلات مع مركبات أمينية (*تفاعل ميّار*) Reactions with Amino Compounds (*Maillard Reaction*)

ستناقش في هذه الفقرة، تشكل N-غلوكوزيدات بالإضافة إلى عدد من التفاعلات المتعاقبة المصنفة تحت اسم تفاعل *Maillard* أو الاسمرار اللاإنزيمي.

تنتشر N-غلوكوزيدات بشكل واسع في الطبيعة (حموض نووية، NAD، تَميمُ الإنزيم A) وتتشكل في الأغذية متى تظهر السكريات المرجعة مع البروتينات، والببتيدات، والحموض الأمينية أو الأمينات. ويحصل عليها بأكثر سهولة عند درجات حرارة أعلى، وفعالية ماء منخفضة وعند التخزين الطويل.

أما من جهة السكر، فإن المتفاعلات بصورة رئيسة هي الغلوكوز، الفركتوز، المالتوز، اللاكتوز وبدرجة أقل البنتوزات المرجعة، على سبيل المثال، الريبوز. من جهة المركبات الأمينية، تعد الحموض الأمينية ذات مجموعة أمين أولية أكثر أهمية من تلك ذات مجموعة أمين ثانوية بسبب كون تركيزها أعلى في الأغذية عادة. وهناك حالات استثنائية وهي، مثلاً، منتجات

الشعير والذرة والتـــي تملك محتوى عالياً من البرولين. في حالة البروتينات تتفاعل مجموعات ε-أمينو لليزين بشكل مسيطر. على كلٍ، إن المنتجات الثانوية من تفاعلات مجموعة الغوانديدنو guanidino group للآرجنين هي معروفة أيضاً. وفي الحقيقة، قد كشفت مركبات إيميدازولين-أونات imidazolin-ones والبيريميدينات pyrimidines، التـــي تتشكل من الآرجنين ومركبات α- وβ-ثنائي الكربونيل الفعالة والناتجة من تدرك السكريات.

تُتشابه التفاعلات المتتالية لــ N-غلوكوزيدات جزئياً لتلك التفاعلات التـــي بُنيّت مسبقاً لتحولات أحاديات السكاريد المحفزة بــ حمض/أساس. على كلٍ، بدءاً من المركبات المتوسطة الحاوية-N، التـــي تعمل هي مع وظيفة النتروجين تكون محفزاً داخل الجزيء، هذه التفاعلات تتقدم بمعدل سريع تحت شروط معتدلة فعلياً، وكتلك (الموجودة) في العديد من الأغذية.

ينتج من هذه التفاعلات:

- أصباغ بنية، تعرف بالميلانوئيدينات melanoidins، التـــي تحتوي كميات مختلفة من النتروجين متفاوتة الأوزان الجزيئية والانحلال بالماء. عُرِف القليل عن بنية هذه المركبات، وقد أجريت دراسات على الشدف التـــي تم الحصول عليها بعد *Curie* point pyrolysis* نقطة التحلل الحراري بالإشعاع أو بعد الأكسدة بالأوزون أو فوق يودات الصوديوم. إن الاسمرار مطلوب في الخبز والتحميص، ولكن ليس في الأطعمة التـــي لها ألوان ضعيفة أو ألوان أخرى خاصة بها (حليب مكثف، حساء أبيض مكثف، حساء البندورة).
- مركبات طيارة، التـــي غالباً ما تكون مواد رائحة فعالة. ويعد تفاعل *Maillard* هاماً لتشكيل الرائحة المرغوبة المرافقة للطبخ، والخَبْزِ، والتحميص أو القلي. وهو هام بالقدر نفسه لتشكيل الروائح غير المرغوب بها في الغذاء أثناء التخزين، وخصوصاً أثناء حالة التجفيف، أو أثناء المعالجة الحرارية لأغراض البسترة والتعقيم والتحميص.
- مواد النكهة flavoring matter، ولا سيما المواد المرة، التـــي تعد مطلوبة جزئياً (القهوة، البن) ولكن ممكن أن تسبب مذاقاً غير مرغوب به، على سبيل المثال، في اللحوم أو الأسماك المشوية (مواد التحميص المرة).
- مركبات ذات خواص إرجاعية عالية (reductones) التـــي يمكن أن تساهم في ثبات الأغذية اتجاه تدهور الأكسدة.
- خسارة في الحموض الأمينية الأساسية (ليزين، أرجنين، السيستين، الميثيونين).
- مركبات ذات خواص مطفرة كامنة potential mutagenic.
- مركبات يمكن أن تسبب روابط تقاطعية في البروتينات. تلعب تفاعلات هذا النوع دوراً أيضاً في الأحياء (مرض السكري diabetes.

1.4.4.2.4 المرحلة الأولى من تفاعل ميّار Initial Phase of the Maillard Reaction

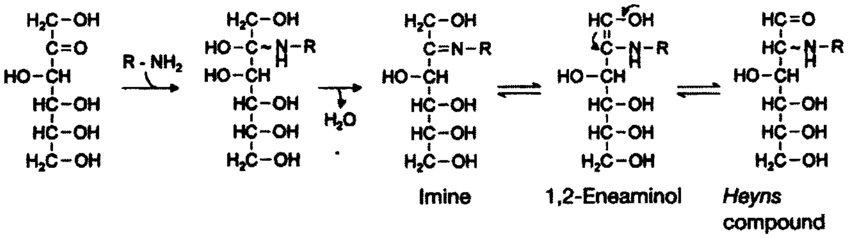
سيستخدم D-الغلوكوز كمثال لتوضيح سلسلة التفاعلات التـــي تحدث في وقت مبكر لتفاعل *Maillard*. وستستخدم البنية مفتوحة السلسلة للتبسيط بالرغم من سيطرة أشكال الهيمي أسيتال (نصف الأسيتال) الموجودة في المحلول.

تضاف ببساطة مواد أليفة النواة (نيوكليوفيلية Nucleophilic) مثل الحموض الأمينية أو الأمينات إلى وظيفة الكربونيل للسكريات المرجعة مع تشكيل الايمينات imines (قاعدة *Schiff*). ونتيجة لوجود مجموعة الهيدروكسيل في الموقع-α (المعادلة 50.4)، يمكن أن يعاد ترتيب الايمينات من خلال 2,1-إين أمينول (1,2-eneaminol) الموافقة إلى 2,1-اينديول (قارن المعادلة 36.4). تؤدي إعادة الترتيب هذه إلى تشكيل أمينوكيتوز يدعى المركب *Amadori* (1-أمينو-1-منقوص الأكسجين الكيتوز) بعد اكتشافه. إذا تفاعل الفركتوز بصورة مماثلة مع الأمين أو مع حمض أمينـــي (المعادلة 51.4)، يتشكل أمينوألدوز، يدعى

* كوري: وحدة النشاط الإشعاعي (المترجم).

مركب هنس *Heyns*(2-أمينو-2-ألدوز منقوص الأكسجين). يمكن أن تحدث إضافة الأمين إلى الفركتوز أو إضافة ذرة-H إلى المركب الوسطي أمينوإنول aminoenol من الجانبين (الطرفين)، ويحصل في كلتا الحالتين على زوج من المصاوغات المرآتية enantiomeric pair.

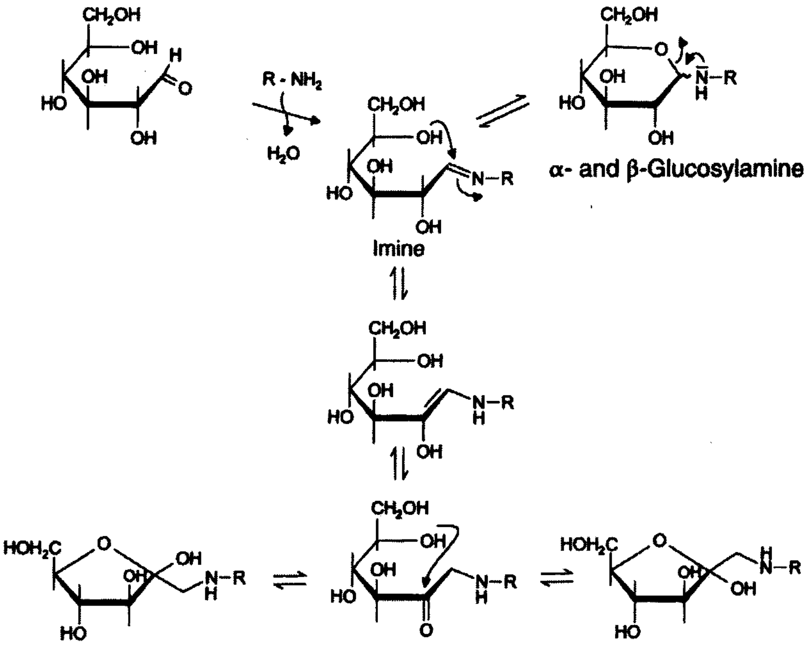
قد تم اكتشاف مركبات *Amadori* مع ثمالات حموض أمينية مختلفة في العديد من الأغذية المسخنة والمخزنة، مثلاً، في الفواكه والخضار المجففة، منتجات الحليب والكاكاو أو صلصة الصويا. كما يمكن أن توجد مركبات *Amadori* أيضاً في مصل الدم، خصوصاً عند المرضى الذين يعانون من مرض السكري. أما في حالة الحموض الأمينية الثانوية، يمكن أن تكشف المركبات *Amadori* ومركبات هنس تحليلياً وذلك بتحليل الحمض الأميني (قارن قسم البروتين).



(51.4)

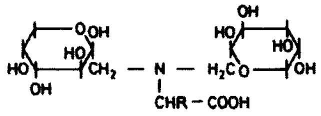
يمكن أن تفسر أسباب الاستقرار الجزئي لأمثال المركبات *Amadori* بالمقارنة مع الايمينات بالبنى الجزيئية الحلقية.

يتحول الايمين (المعادلة 52.4) المتشكل من تفاعل الغلوكوز مع الأمين بسهولة إلى الهيمي أيمنال الحلقي، α- وβ-غلوكوزيل أمين. ومع ذلك تكون N-غلوكوزيدات من هذا النوع غير مستقرة (ثابتة) نسبياً بسبب سهولة دورانها الذاتي الكبير (mutarotate)، أي يمكن أن تتحلمه بسهولة عن طريق الايمين مفتوح - السلسلة أو يتم تحويلها إلى المُصاوِغين الكَربُونيلِيّين-α و-β الخاصين. على كلٍ، تؤدي إعادة الترتيب *Amadori* إلى تشكيل الفورانوز، الذي يعد كهيمي أسيتال، ويملك ثباتية للتدوير المتبدل مقارنة مع تلك في الكربوهيدرات.



(52.4)

يمكن أن تتفاعل المركبات *Amadori* لاحقاً مع جزيء سكر ثانٍ، مؤدية إلى تشكيل الغلوكوزيل أمين وتحول تالٍ إلى ثنائي D-كيتوزيل الحموض الأمينية "حموض أمينية ثنائية الكيتوز" عن طريق إعادة ترتيب *Amadori*:



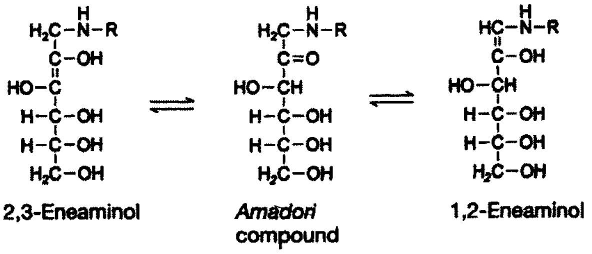
(53.4) **Di-D-fructosylamino acid**

2.4.4.2.4 تشكيل الأوزونات منقوصة الأكسجين Formation of Deoxyosones

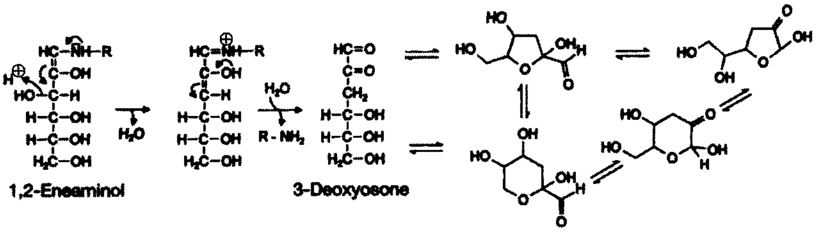
إن المركبات *Amadori* ليست سوى مركبات متوسطة تتشكل أثناء تفاعل *Maillard*. يمكن استخدام هذه المنتجات تحت شروط معينة كمؤشر تحليلي لمدى المعالجة الحرارية للأغذية على الرغم من ثباتيتها المحدودة. وبخلاف تفاعلات تدرك السكريات في الشروط الحمضية ($pH < 3$) والشروط القلوية ($pH > 8$)، تتدرك المركبات *Amadori* إلى مركبات 1-,3-، و4-ثنائي الكربونيل منقوص الأكسجين deoxy dicarbonyl في مجال pH بين 4-7. وكمركبات α-ثنائية الكربونيل (α-dicarbonyl) نشيطة فإنها تعطي عدداً من المنتجات الثانوية وتلخص الصيغ (54.4-57)، تفاعلات التدرك بدءاً بالمركب *Amadori*.

يمكن أن يتحول أمينو-1-منقوص الأكسجين كيتوز وبصورة مشابهة للفركتوز (قارن المعادلة 37.4) إلى 3,2-اين أمينول بالإضافة إلى 1-2-اين أمينول (المعادلة 54.4) عن طريق الأينلة. وبصورة مشابهة لـ 2,1-انديول، تعطي عملية حذف الماء وحلمهة كاتيون الايمين مركب 3-منقوص الأكسجين-2,1-ثنائي يولوز (3-deoxy-1,2-diulose) الذي يدعى أيضاً 3-أوزون منقوص الأكسجين أو 3-ديوكسي أوزون (المعادلة 55.4).

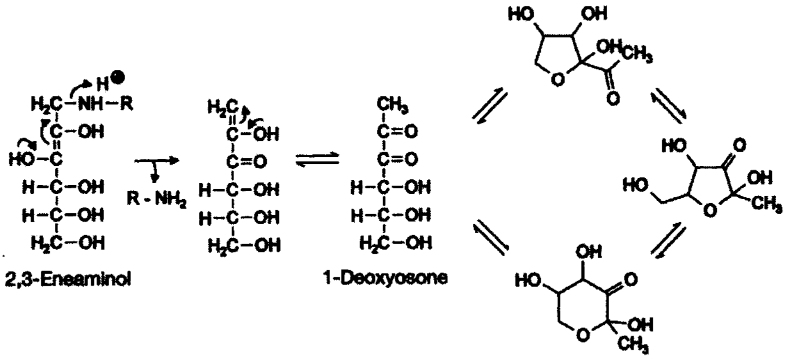
(54.4)

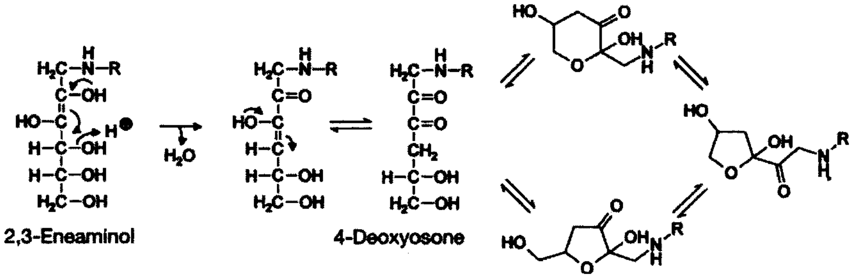


(55.4)



(56.4)



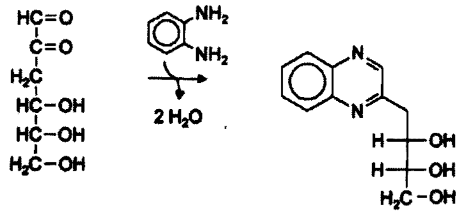


(57.4)

يملك 3,2-اين أمينول مثل 3,2-انديول الموافق خيارين مختلفين لعملية الحذف-β. تظهر (المعادلة 56.4) حذف الحمض الأميني من خلال تفاعل مايكل الرجوعي *retro-Michael* مع تشكيل 1-منقوص الأكسجين-3,2-ثنائي يولوز (1-deoxy-2,3-diulose) الذي يدعى أيضاً 1-أوزون منقوص الأكسجين (1-deoxyosone). بالإضافة إلى ذلك، يمكن أن يتشكل 4-منقوص الأكسجين-3,2-دي يولوز (4-deoxy-2,3-diulose) الذي يدعى أيضاً 4-أوزون منقوص الأكسجين (4-deoxyosone)، بعملية حذف الماء في الموقع C-4 لـ 2,3-eneaminol (المعادلة 57.4). وخلافاً للمسارات المذكورة مسبقاً، تبقى ثمالات الحموض الأمينية مرتبطة بالسكريات وفق مسلك هذا التفاعل، وكما هو مبين في مخطط التفاعل كل ثلاثة أوزونات منقوصة الأكسجين توجد في أشكال هيمي أسيتال حلقي مختلفة.

كما هي الحال بالنسبة لـ أوزونات منقوصة الأكسجين، يختلف تركيز كل من المركبات *Amadori* ومركبات *Heyns* اعتماداً على شروط التفاعل (قيمة pH، درجة الحرارة، الزمن، نوع وتركيز المضافات). نتيجة لذلك، كان هناك تغير في طيف المنتج، وبالتالي تغير في اللون والطعم والرائحة والخواص الأخرى للمواد الغذائية في كل حالة.

مثل جميع مركبات α-ثنائية الكربونيل يمكن أن تستقر مركبات أوزون منقوصة الأكسجين على شكل كِينُوكْسالينات quinoxalines عن طريق تفاعل المصيدة trapping reaction مع أورتو فينلين دي أمين o-phenylenediamine (المعادلة 58.4) ومن ثم تحدد كمياً باستخدام طرائق الكروماتوغرافيا السائلة. وبهذه الطريقة يكشف عن دي أكسي أوزونات لأول مرة كمركبات متوسطة أثناء تدرك السكريات (الكربوهيدرات).



(58.4)

يمكن أن تنسب المنتجات الثانوية الثابتة لتفاعل *Maillard*، والمعزولة من خلائط التفاعل المختلفة التي تملك بنى معروفة، إلى دي أكسي أوزون معين من خلال سلسلة من خطوات (مراحل) التفاعل المعقولة (الأينلة، حذف الماء، انقسام ألدولي-رجوعي، استبدال الوظيفة الأمينية بوظيفة هيدروكسي... الخ).

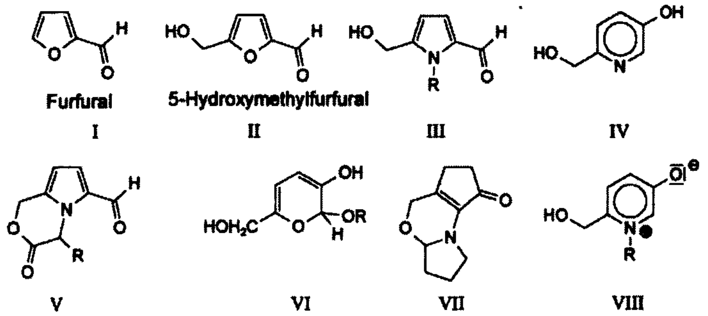
نظراً للعدد الكبير من المنتجات الثانوية المعروفة اليوم سيتم التعامل مع أمثلة نموذجية لكل أوزون منقوص الأكسجين.

3.4.4.2.4 المنتجات الثانوية من 3-أوزونات منقوصة الأكسجين Secondary Products of 3-Deoxyosones

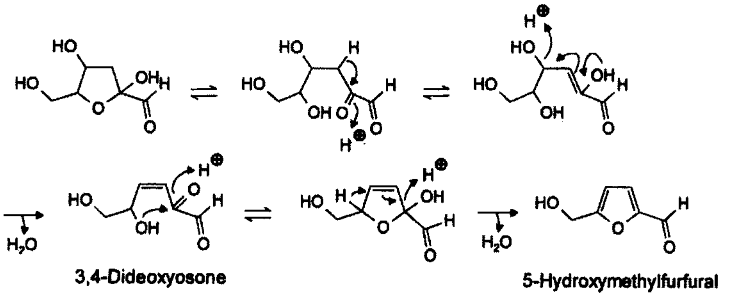
تظهر (المعادلة 59.4) أمثلة عن المنتجات الحاصل عليها من تفكك 3-أوزونات منقوصة الأكسجين. أفضل المركبات المعروفة هي 5-هيدروكسي ميثيل الفوفورال من الهكسوزات (HMF، II في المعادلة 59.4) والفورفورال من البنتوزات (I في

المعادلة 59.4). بأخذ بنية الفورانوئيد Furanoid لـــ 3-أوزون منقوص الأكسجين كأساس (المعادلة 55.4)، يحصل على 4,3-ثنائي أوزون منقوص الأكسجين بعد فتح الحلقة، والأينلة، وحذف الماء (المعادلة 60.4). ينتج HMF مباشرة من حذف الماء من هيمي الأسيتال لـــ 4,3-ثنائي أوزون منقوص الأكسجين. وبأخذ عملية حذف الماء اللازمة لتشكيل 3-أوزون منقوص الأكسجين بعين الاعتبار، يتشكل 5-هيدروكسي ميثيل الفوفورال من الهكسوز بعملية حذف "قياس اتحاد العناصر" oichiometric لـــ 3 جزيئات من الماء.

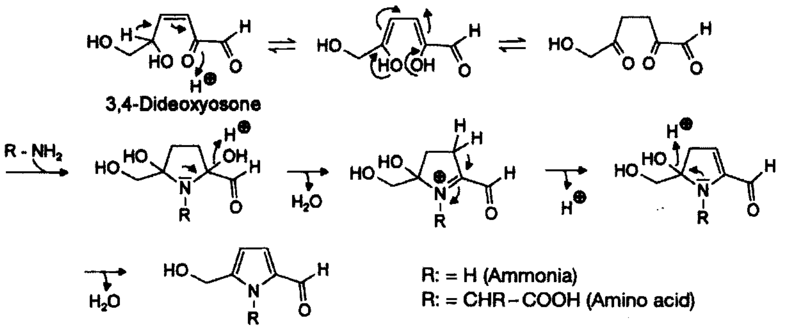
بوجود تراكيز أعلى من الأمونيا، أمينات أولية أو حموض أمينية، فإن 3-أوزون منقوص الأكسجين يسبب على نحو مفضل تشكيل 2-فورميل-5-هيدروكسي ميثيل بيرول (III في المعادلة 59.4) أو مُشتقات N-المؤلكلة الموافقة أكثر من HMF. يعد مركب 4,3-ثنائي أوزون منقوص الأكسجين أكثر أهم مركبات التفاعل المتوسطة (قارن المعادلة 60.4)، الذي يمكنه أن يتفاعل مع المركبات الأمينية ومع حذف الماء ليعطي البيرول الموافق (المعادلة 61.4) أو مشتقات البيريدين (المعادلة 62.4). يلعب التفاعل مع الأمونيا دوراً وخصوصاً في إنتاج السكريات الملونة.



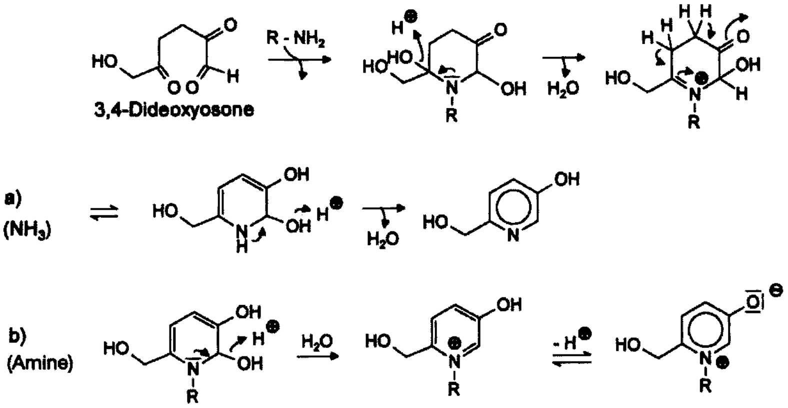
(59.4)



(60.4)

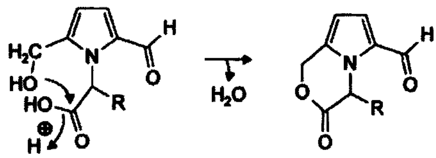


(61.4)

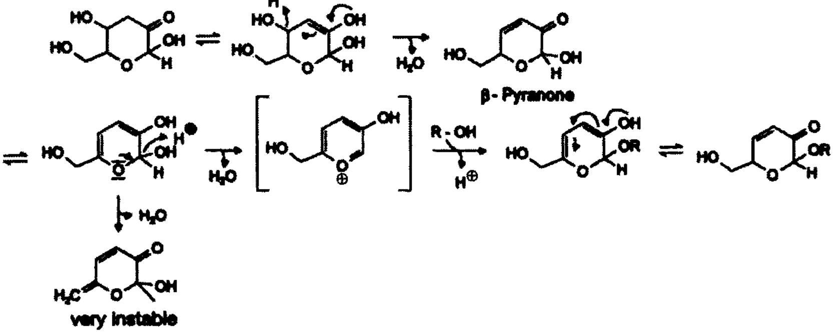


(62.4)

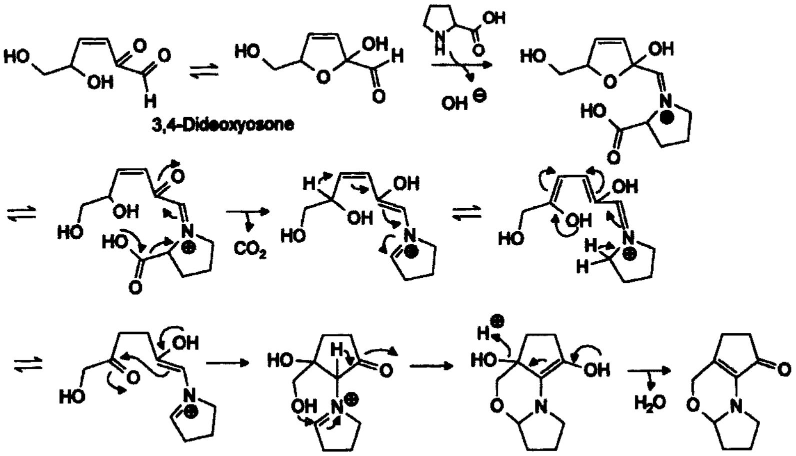
إذا تشكل البيرول (إذا حدثت عملية تشكل البيرول) مع حمض أمينـــي، فإن هذا المنتج يمكن أن يتفاعل لاحقاً (المعادلة 63.4) لإعطاء لاكتون ثنائي الحلقة (V في المعادلة 59.4). والمنتجات الثانوية الأخرى لـــ 3-أوزون منقوص الأكسجين هي مركبات لها بنية البيرانون. في الواقع، مازال β-بيرانون (VI في المعادلة 59.4) قيد المناقشة كأهم المركبات المتوسطة. ويمكن أن يتشكل من شكل هيمي أسيتال البيرانوز لـــ 3-أوزون منقوص الأكسجين (المعادلة 64.4). وقد تم تحديد هذا المركب فقط في شكل الأسيتال الكامل [مثال، أثناء تجفيف السكريات (الكربوهيدرات)] وذلك بسبب أن هذه البنية فقط تعطي منتجات نهائية محتملة ثابتة نسبياً. تملك المركبات المذكورة مسبقاً ذرات هيدروجين حمضية في الموقع 4، وتسمح بإجراء تفاعلات التكاثف بسهولة مع الألدهيدات وتتبلمر أو تقوم بتشكيل أصبغة بنية.


(63.4)

تم الحصول على مركب آخر من 3-أوزون منقوص الأكسجين عن طريق تفاعل معقد نسبياً هو مالتوكسازين Maltoxazine (VII في المعادلة 59.4)، الذي قد تم تعيينه في الشعير والبيرة. يمكن أن يتشكل هذا المركب من 4,3-ثنائي أوزون منقوص الأكسجين، حيث يخضع أولاً لتفاعل *Strecker* مع الحمض الأمينـــي الثانوي برولين مع عملية نزع الكربوكسيل لإعطاء المشتق 1-اربيرولين (المعادلة 65.4). تعطي عمليةُ الأينلة، وتشكيل مركب كربوكسيلي من خمسة أعضاء وإضافة نيوكليوفيلية لمجموعة هيدروكسي ميثيل إلى كاتيون البيرولين مركبَ مالتوكسازين ثلاثي الحلقة. وعموماً يفضل تشكيل أمثال هذه المركبات الكربونية الحلقية في وجود حموض أمينية ثانوية كالبرولين.

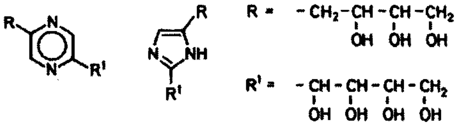


(64.4)



(65.4)

إن الـ 3-أوزوناتُ منقوصة الأكسجين تشكل وبشكل سائد البيرازينات والايميدازولات مع الأمونيا. عزلت المركبات التالية من ملونات سكرية (قارن المعادلة 66.4).

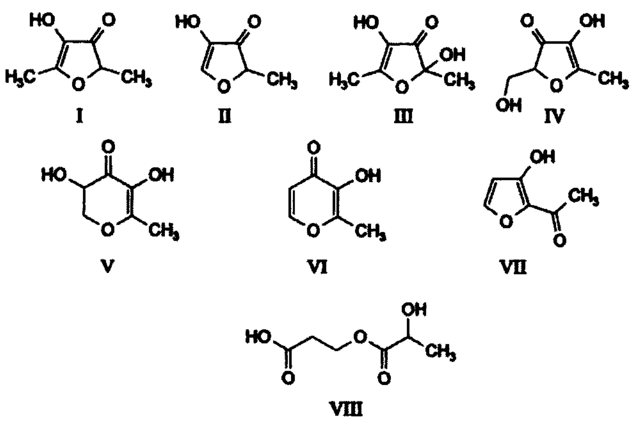


(66.4)

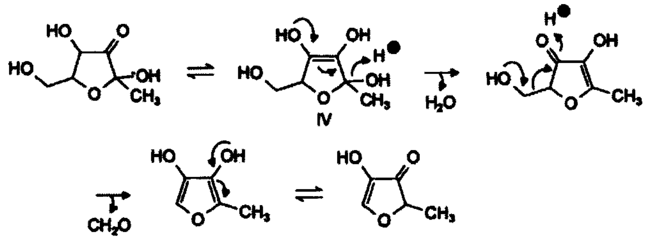
4.4.4.2.4 المنتجات الثانوية لـ 1-أوزونات منقوصة الأكسجين Secondary Products of 1-Deoxyosones

لم تكتشف مركبات 1-أوزونات منقوصة الأكسجين إلا قبل بضع سنوات، خلافاً لـ 3-أوزونات منقوصة الأكسجين التـي قد درست لفترة طويلة. تبين (المعادلة 67.4) المركبات المعروفة المشتقة من 1-أوزون منقوص الأكسجين. بما أن مركبات 1-أوزونات منقوصة الأكسجين تتشكل بالإرجاع عند C-1 للكربوهيدرات (قارن المعادلة 65.4)، وتحتوي جميع هذه المركبات مجموعة ميثيل أو مجموعة أستيل في الموقع 2 لمشتقات الفوران أو البيران. تبين بُنَـى المنتج أنه وبغض النظر عن عملية حذف الماء في الموقع C-1 المؤدي إلى تشكيل 1-أوزون منقوص الأكسجين، فإن تفاعلات نزع ماء أخرى تحدث في المواقع C-2، C-5 و/أو C-6.

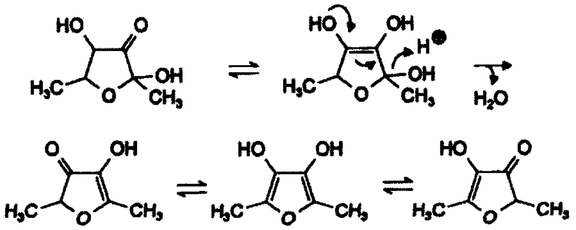
في التفاعل الذي يعطي مركب 3-هيدروكسي-5-هيدروكسي ميثيل-2-ميثيل-(5H)-فوران-4-أون (IV في المعادلة 67.4)، يمكن أن يتشكل هذا المركب مباشرة من حذف الماء من همي أسيتال الفورانوئيد لـ 1-أوزون منقوص الأكسجين (المعادلة 68.4). وقد وجد أن المصاوغة إلى مركب 4-هيدروكسي-3-أوكسو لا تحدث في إطار الظروف المناسبة للأغذية. ومن جهة أخرى، من المثير للإهتمام أنه يحدث تدرك هام إلى نورفورانول norfuranol (المعادلة 68.4). ويتشكل أيضاً الفورفورانول كمنتج أساسي للتفاعل من تدرك 1-أوزونات منقوصة الأكسجين للبنتوزات.



(67.4)



(68.4)



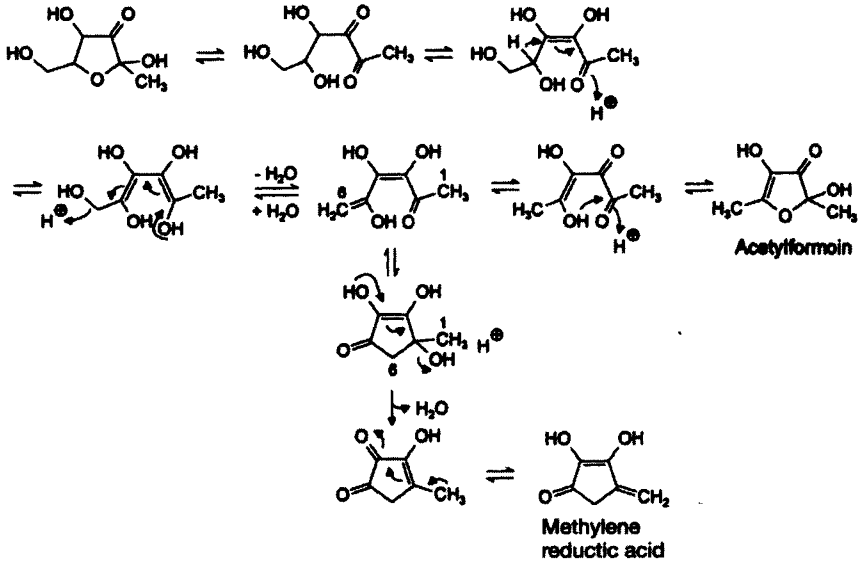
(69.4)

يعد المركب 4-هيدروكسي-5,2-ثنائي ميثيل-3(2H)-الفورانون (فورانيول، I في المعادلة 67.4). منتج التدرك الموافق من -6منقوص الأكسجين-L-مانوز (رامنوز) (المعادلة 69.4). ويمكن أن يتشكل الفورانيول من فوسفات الهكسوز تحت شروط مرجعة (قارن 6.4.4.2.4) ومن شدف C-3 (قارن المعادلة 47.4). يملك الفورانيول رائحة كثيفة تشبه الكراميل، مع انخفاض نسبـــي في قيمة عتبة الرائحة. ومن الممتع أنه يصطنع حيوياً في النباتات. مثلاً في الفراولة (راجع 9.6.2.1.18) والأناناس (قارن 18.1.2.6.10).

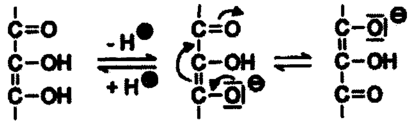
يتشكل منتج تدرك آخر لـــ 1-أوزون منقوص الأكسجين، هو مركب أسيتيل فورموين acetylformoin (III في المعادلة 67.4) المبين في (المعادلة 70.4). وبالمقارنة مع تشكل الفورانون في اصطناع أستيل فورموين (راجع المعادلة 68.4)، يحدث حذف الماء في الموقع C-6 لهيكل الكربوهيدرات قبل عملية التحلق إلى مشتقات الفوران. وعلى الرغم من صعوبة إجراء عملية حذف ماء أخرى، اقترحت هذه العملية لشرح تشكل حمض الميثيلين المختزل methylene reductic acid (المعادلة 70.4).

نتيجة لوجود عنصر بنية الانديول enediol في الموقع-α لوظيفة الأوكسو oxo في البنـــى مفتوحة السلسلة لـــ أستيل فورموين، فإن هذا المركب يعود لمجموعة المواد تدعى ريدوكتونات reductones. والمواد من هذا النوع، على سبيل المثال، فيتامين C (حمض الأسكوربيك) أيضاً، هي مركبات ضعيفة الحمضية (المعادلة 71.4)، مرجعة (المعادلة 72.4) وتبدي خواص مضادة للتأكسد. يعزى الفعل الأخير إلى إمكانية تشكل الجذور الثابتة بالطنين (المعادلة 73.4) وكذلك إلى عدم تناسب

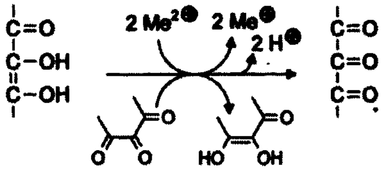
الجذرين مع إعادة تشكيل بنية الريدوكتون (المعادلة 74.4). ترجع الريدوكتونات الشوارد المعدنية Ag^+، Au^{3+}، Pt^{4+} إلى المعادن، Cu^{2+} إلى Cu^+، Fe^{3+} إلى Fe^{2+} وBr_2 أو I_2 إلى Br^- أو I^- على التوالي. توجد الريدوكتونات كأيونات أحادية عند 6 < pH. ومن السهل أن تتأكسد الأيونات الثنائية الناشئة تحت الشروط القلوية بوجود O_2.



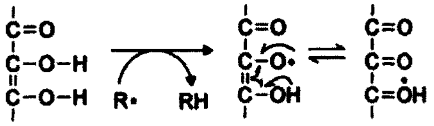
(70.4)



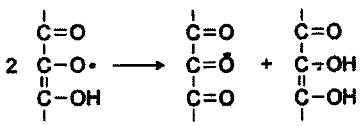
(71.4)



(72.4)



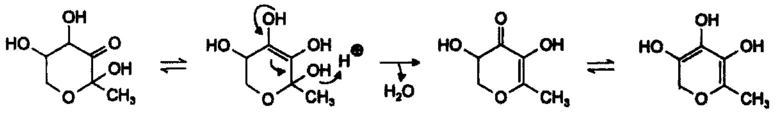
(73.4)



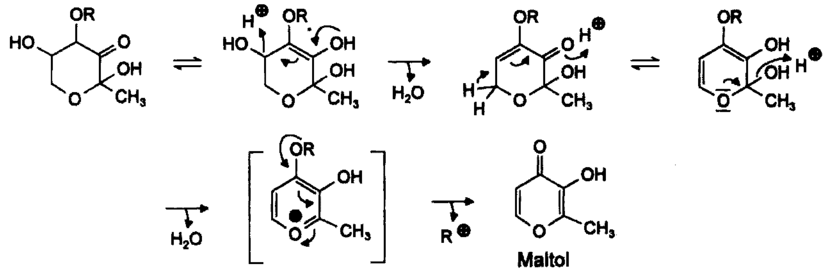
(74.4)

يتشكل أيضاً المركب 5,3-ثنائي هيدروكسي-2-ميثيل-6,5-ثنائي هيدروبيران-4-أون (V في المعادلة 67.4) من هيمي أسيتال البيرانوئيد pyranoid لـ 3,2-هيكسوثنائي يولوز-1-منقوص الأكسجين (1-deoxy-2,3-hexodiulose) (المعادلة 75.4). بالمقارنة، يتشكل المالتول على نحو مميز من ثنائيات السكاريد مثل المالتوز أو اللاكتوز (المعادلة 67.4) وليس من ثنائي هيدرو بيرانون بحذف الماء. وإن تشكل المالتول من أحاديات السكاريد ضئيل جداً. تبين مقارنة تحلل (تفكك) 1-أوزونات منقوصة الأكسجين من بنية البيرانون الحلقي الموافق بصورة واضحة (قارن المعادلة 75.4، 76.4) إن الكربوهيدرات المرتبطة بالسكريات

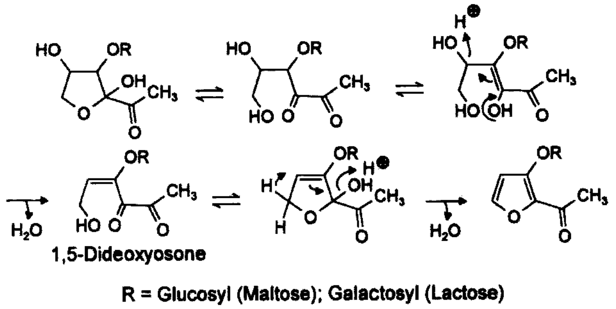
الثنائية برابطة غليكوسيدية توجه مسار إزالة الماء في اتجاه آخر (المعادلة 67.4). إن ثبات المركبات الوسطية لـــ المالتول الشبيه (بالعطري) هي التـــي تسمح بإمكانية انشطار الرابطة الغلوكوزيدية مع تشكل المالتول. إن مشتقات ايزوالمالتول وبشكل موازٍ لتشكل المالتول، والتـــي لا تزال تحتوي جزيئاً كربوهيدراتـــي ثانياً تتشكل من السكريات الثنائية (المعادلة 77.4) أيضاً. وفي الواقع، من الممكن تشكل ايزو المالتول الحر عن طريق حلمهة الرابطة الغلوكوزيدية. تم الكشف عن β-غالاكتوزيل-ايزومالتول كمنتج أساسي في الحليب المسخن. على كلٍ يتشكل غلوكوزيل-ايزومالتول من المالتوز كميات قليلة. يسيطر في هذه الحالة تشكل المالتول، وتفضل ثمالة الغالاكتوزيل وبوضوح تشكل الفورانويد 1-أوزون منقوص الأكسجين من اللاكتوز، في حين بيرانويد 1-أوزون منقوص الأكسجين يفضل تشكيله من المالتوز (قارن الصيغ 76.4 و77.4).



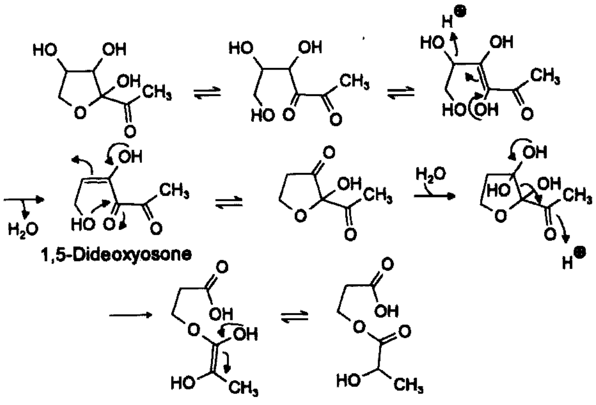
(75.4)



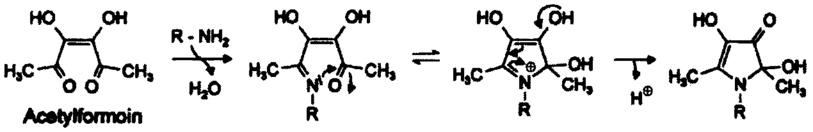
(76.4)



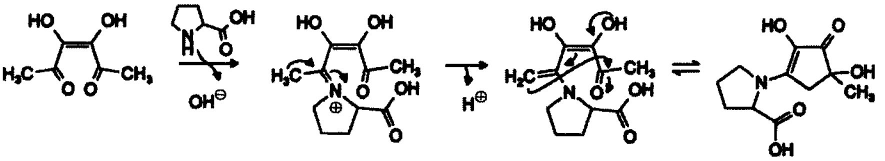
(77.4)



(78.4)



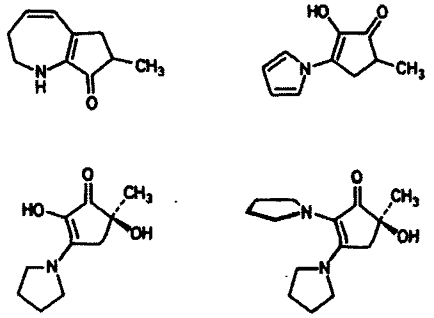
(79.4)



(80.4)

يمكن للمركب مفتوح السلسلة، استر حمض اللاكتيك من حمض β-هيدروكسي بروبينوئيك (VIII في المعادلة 67.4) أيضاً أن يتشكل من 1-أوزون منقوص الأكسجين عبر 5,1-ثنائي أوزون منقوص الأكسجين (1, 5-dideoxyosone)، يعطي تميّه مركب β-ثنائي الكربونيل هذا والمتبوع بانشطار الرابطة ما بين C-2 وC-3 مباشرة استر حمض اللاكتيك (المعادلة 78.4)، من بين المركبات المذكورة أسيتيل فورموين وهو أحد المركبات غير المستقرة نسبياً التـــي تخضع لتفاعلات مع مركبات أمينية أخرى. تتشكل في حضور الأمينات الأولية بصورة رئيسية (حموض أمينية)، أمينوريدكتونات (بيرولينونات pyrolinones، المعادلة 79.4) وتتشكل بحضور الحموض الأمينية الثانوية مركبات كربوكسيلية حلقية ثابتة نسبياً (المعادلة 80.4).

تم الكشف عن المركبات التالية في مزائج تفاعل تحوي البرولين وهيدروكسي البرولين والتـــي يجب أن يتم تشكلها عن طريق 1-أوزون منقوص الأكسجين كذلك:

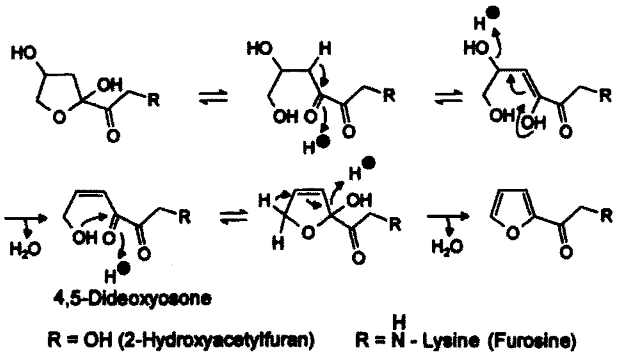


(81.4)

وصفت ريدكتونات البيروليدينو وثنائي بيروليدينو الهكسوزات بأنها مواد مرة الطعم تم الحصول عليها من مزيج برولين/ سكاروز المسخن (190°م، 30 دقيقة، نسبة المولية 1:3، ميلي مول/ل 0.03 و0.8: C_{sbi}).

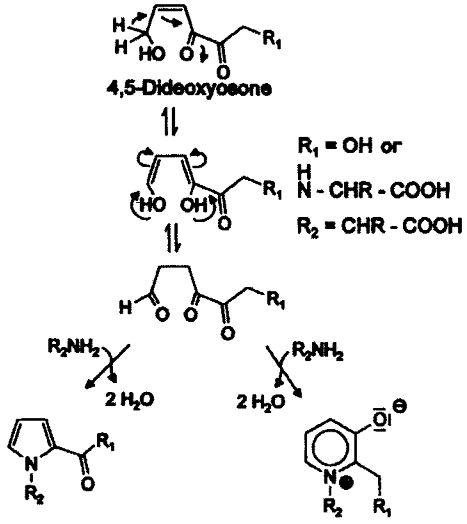
5.2.4.4.5 المنتجات الثانوية من 4-أوزونات منقوصة الأكسجين Secondary Products of 4-Deoxyosones

كما هو مبين في (المعادلة 38.4)، إن 2-هيدروكسي أستيل الفوران هو أحد منتجات تفاعل 4-أوزون منقوص الأكسجين. ومع ذلك يفضل تشكل هذا المركب أثناء تدرك الكربوهيدرات بغياب المركبات الأمينية. وإذا تشكل من المركب *Amadori* وفقاً (للصيغة 57.4)، يبقى الحمض الأمينـــي في منتجات التفاعل منتجاً الفورسين Furosine (المعادلة 82.4). عند وجود تراكيز أعلى من الأمينات الأولية يُعَاق تشكل 2-هيدروكسي أستيل الفوران (والفورسين أيضاً) وبشكل ملحوظ لصالح البيرول وبيريدينيوم بيتائين pyridinium betaine (المعادلة 84.4). يعود سبب هذا إلى تشكل بنـــى ثلاثية الكيتو triketo من -5,4ثنائي أوزون منقوص الأكسجين عن طريق الأينلة، التـــي تتفاعلُ مع الأمينات الأولية، والحموض الأمينية أو الأمونيا لإعطاء مشتقات البيرول والبيريدين (المعادلة 83.4).

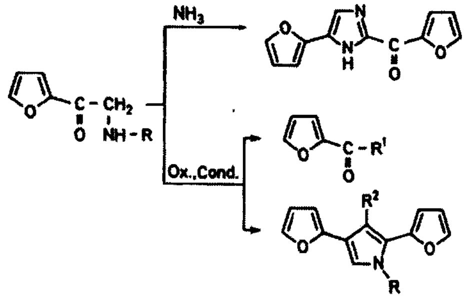


(82.4)

من السهل جداً تحول أمينو أستيل الفوران مع الأمونيا إلى 2-(2-فورويل)-5-(2-فوريل)-1 هيميدازول 2-(2-furoyl)-5-(2-furyl)-1 Himidazole)، والمعروف بـــ FFI، والمعزول مسبقاً من الحلمهة الحمضية من مزيج تفاعل بروتين/غلوكوز:



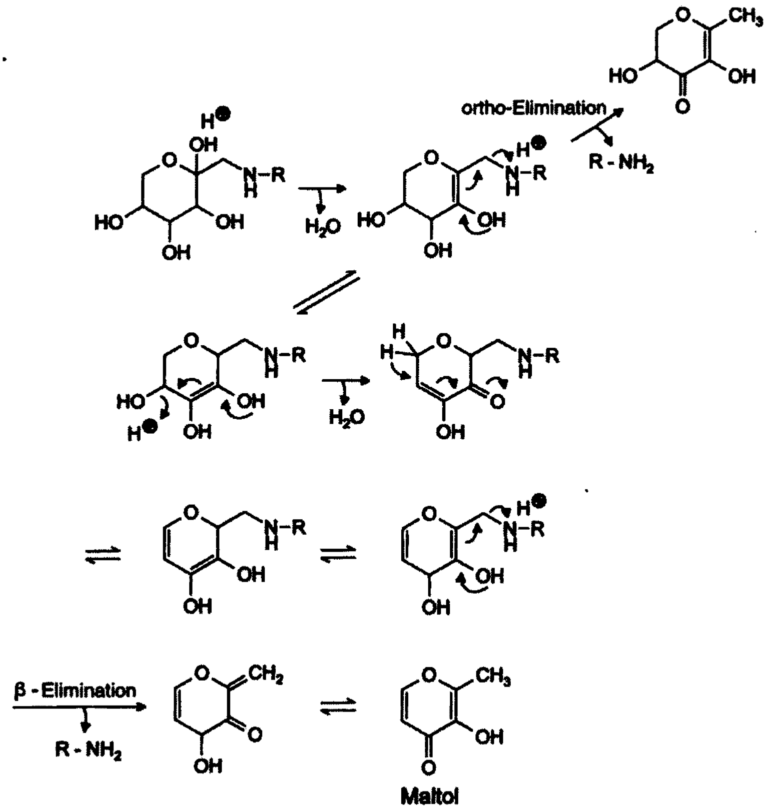
(83.4)



(84.4)

عزلت منتجات أكسدة وتكاثف مختلفة (R^1 = OH, CONHR; R^2 = OH, NHR) من محاليل معتدلة (محايدة) مسخنة. يمكن أن يفترض من البنـــى الموضحة أن الروابط المتصالبة (العرضية) للبروتين ممكنة إذا، على سبيل المثال، مثّلت R_1 وR_2 مجموعة ε-أمينو لليزين (المعادلة 83.4).

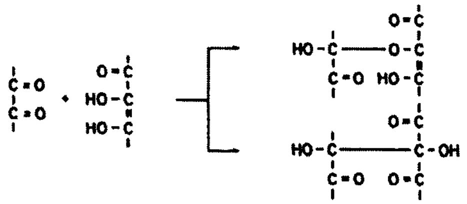
وبالنتيجة، يجب أن يشار هنا أنه أغلب الدراسات الحديثة تفترض أيضاً حذف الماء المباشر من هيمي أسيتال الحلقي. هذا موضح في (المعادلة 85.4) للتشكيل المباشر للمالتول من منتج *Amadori*.



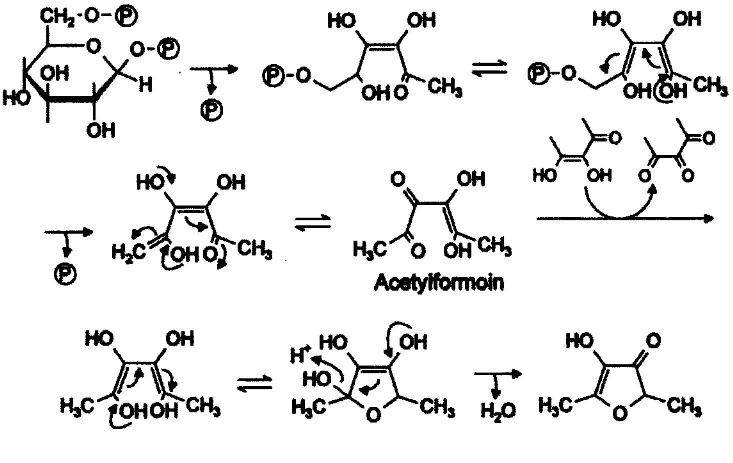
(85.4)

6.4.4.2.4 تفاعلات أكسدة – إرجاع Redox Reactions

تتشكل في سياق تفاعل *Maillard* أوزونات منقوصة الأكسجين وريدكتونات، مثل أسيتيل فورموين (راجع III في المعادلة 67.4). يمكن أن تتفاعل لإعطاء مركبات إنول enol ومركبات triketo عن طريق إضافة مع عدم تناسب (المعادلة 86.4). ويمكن أن تفسر تفاعلات الأكسدة – الإرجاع من هذا النوع تَشكّل منتجات غير ممكنة وفقاً للتفاعلات الموصوفة حتى الآن. في الواقع، قد تم مؤخراً اكتشاف أنه، على سبيل المثال، غلوكوز 6-فوسفات وفركتوز-6,1-ثنائي فوسفات والتي تنتج في خميرة الخباز وفي العضلات، تشكل 4-هيدروكسي-5,2-ثنائي ميثيل-3(2H)-الفورانون وبكميات كبيرة. وبما أن التشكل من الهيكسوزات (فوسفات الهيكسوز) لم يمكن تفسيره، يجب أن تحدث عملية إرجاع للمركب الوسطي أستيل فورموين (المعادلة 87.4). وكما هو مبين، يمكن أن يحدث هذا الإرجاع من خلال أستيل فورموين نفسه أو من خلال ريدكتونات أخرى، مثل حمض الأسكوربيك. يمكن أن تلعب أمثال تفاعلات أكسدة-إرجاع هذه دوراً هاماً في تشكيل مواد الرائحة 2-أستيل-1-بيرولين و2-أستيل رباعي هيدروبيريدين والتي أظهرت قابلية أكسدة طفيفة لـ α-اين أمينولات (α-eneaminols) (قارن 6.1.3.5). وعلاوة على ذلك، تلعب مثل هذه العمليات أيضاً دوراً في تشكيل كربوكسي ميثيل ليزين (قارن 9.4.4.2.4).



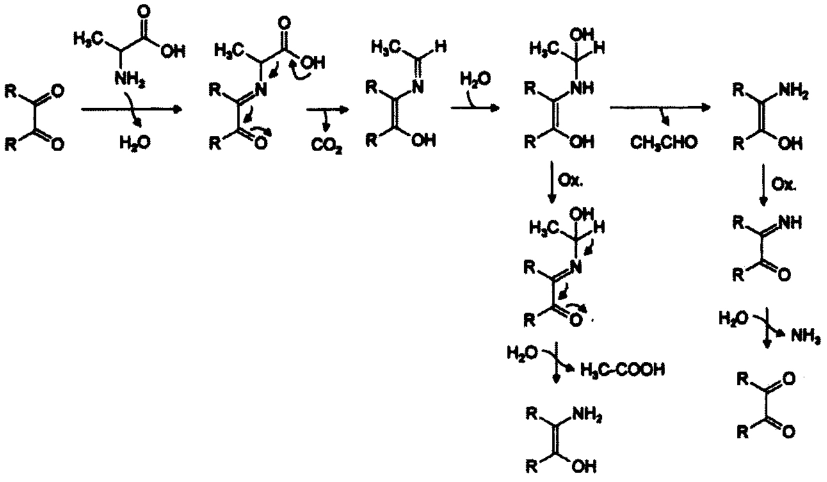
(86.4)



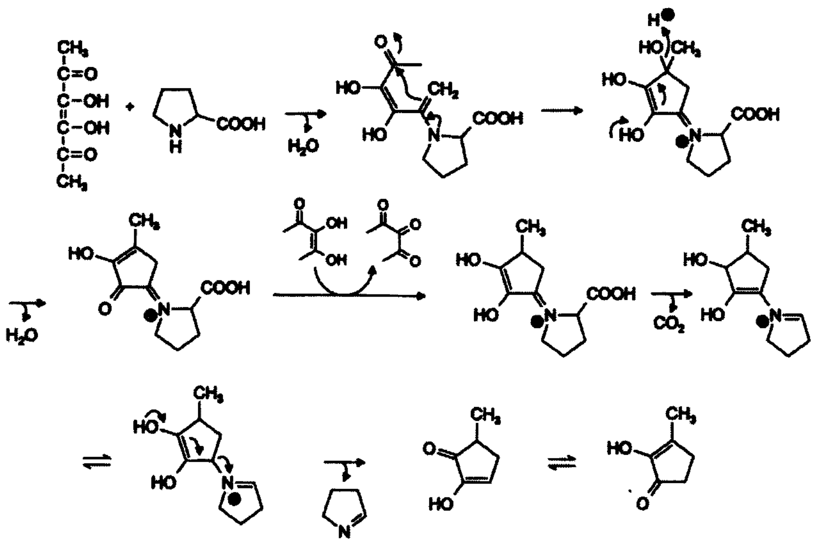
(87.4)

7.4.4.2.4 تفاعل ستريكر *Strecker* Reaction

تصنف التفاعلات بين مركبات α-ثنائي الكربونيل مثل أوزونات منقوصة الأكسجين الحاصل عليها من تفاعل *Maillard*، والحموض الأمينية تحت مصطلح تفاعل *Strecker*. يؤدي هذا التفاعل إلى تشكيل ألدهيدات (ألدهيدات *Strecker*)، و CO_2، وα-أمينوكيتونات عند نزع الكربوكسيل التأكسدي oxidative decarboxylation لـ α-الحموض الأمينية (المعادلة 88.4). يحدث هذا في الأغذية عند تراكيز أعلى من الحموض الأمينية الحرة وتحت شروط تفاعل أكثر صعوبة (عنيفة)، مثلاً، عند درجات حرارة أعلى أو تحت الضغط.



(88.4)



(89.4)

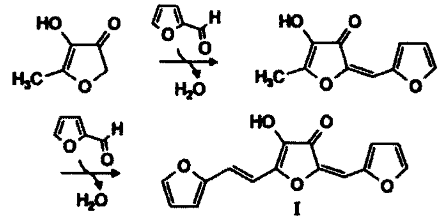
تمتلك الألدهيدات التـــي تملك ذرة-C واحدة أقل من الحموض الأمينية رائحة معتبرة كامنة اعتماداً على الحمض الأمينـــي المتدرك. ألدهيدات Strecker التـــي تُعد هامة لرائحتها هي: ميثونال methonal، وفينيل أسيتالدهيد، و2,3-ميثيل بوتانال وميثيل بروبانال (قارن 1.1.3.5). ومن المركبات الأخرى التـــي تتشكل عبر تدرك *Strecker* وتؤثر في رائحة الطعام هي H_2S، NH_3، 1- بيرولين (قارن 6.1.3.5) وسيستامين cysteamine (قارن 4.1.3.5). وقد تم العثور في الآونة الأخيرة، على حموض Strecker الموافقة وخصوصاً بوجود الأكسجين، التـــي يمكن أن تتشكل عن طريق أكسدة اين أمينول المتوسطة (المعادلة 88.4). يمكن أن تخضع كل مركبات α-ثنائي الكربونيل الحاصل عليها من تدرك الكربوهيدرات كذلك الريدوكتونات لتفاعلات Strecker. يعود ازدياد طيف المنتج وبصورة مميزة إلى تفاعلات أكسدة - إرجاع للمركبات المتوسطة الناتجة. وضح الطريق المعقد لتفاعل Strecker في (المعادلة 89.4) مع تشكل 2-هيدروكسي -3- ميثيل - حلقي بنت -3-اين أون. وبصرف النظر عن الطريق الموضح في (المعادلة 46.4)، فإن هذا التفاعل ذو أهمية أيضاً. عندما تتفاعل (أو تشارك) الحموض الأمينية ذات المجموعات الوظيفية على السلسلة الجانبية، تحدث تفاعلات أكثر تعقيداً (قارن 4.1.3.5 – 8.1.3.5).

8.4.4.2.4 تشكل المركبات الملونة Formation of colored compounds

نتيجة للألوان البنية على الأغلب (قشرة الخبز، اللحم) المتشكلة بتسخين الكربوهيدرات المرجعة مع مركبات أمينية، يدعى تفاعل *Maillard* أيضاً بالاسمرار اللاإنزيمي. بينت دراسات الكيميائية الحيوية السريرية في الآونة الأخيرة أن منتجات الاسمرار هذه تبدي جزئياً خواص مضادة للطفرات وخواص مضادة للسرطان. ونتيجة للمسار المعقد للتفاعل، ومع ذلك، فإنه من النادر إمكان تحديد المركبات الملونة حتـــى الآن. حُددَ أحد المركبات الملونة الأولى في نموذج تفاعل كسيلوز/أمينات وفورفورال/نورفورانيول هو المركب I في (المعادلة 90.4). وما زال قيد المناقشة فيما إذا كان هذا المركب يتشكل عن طريق تفاعلات تكاثف مركبات CH-الحمضية للنورفورانيول مع مجموعة الألدهيد للفورفورال. تؤدي تفاعلات تكاثف مشابهة لـــ 3-اوزون منقوص الأكسجين مع الفورفورال وأسيتيل فورموين مع الفورفورال إلى تشكل مركبات صفراء II وIII (المعادلة 91.4).

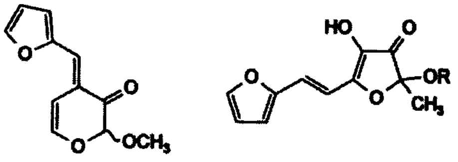
على كلٍ، يمكن لكلا المركبين أن يستقرا فقط كأسيتال كامل، مثلاً، في المحاليل الكحولية. وعموماً، من المفترض اليوم أن ينتج عن تفاعلات التكاثف بين المركبات المتوسطية لتفاعل *Maillard* الأليفة للنواة/الأليفة للإلكترونات تَشكلُ مركبات

ملونة، والتـــي تدعى أيضاً *ميلانوإيدينات* *melanoidins*.



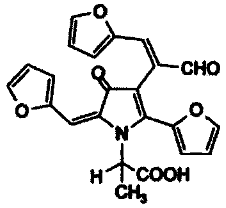
I

(90.4)



II II

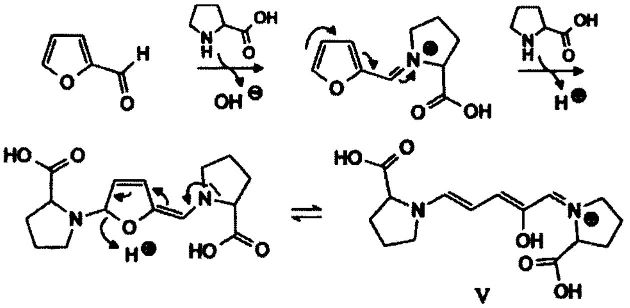
(91.4)



IV

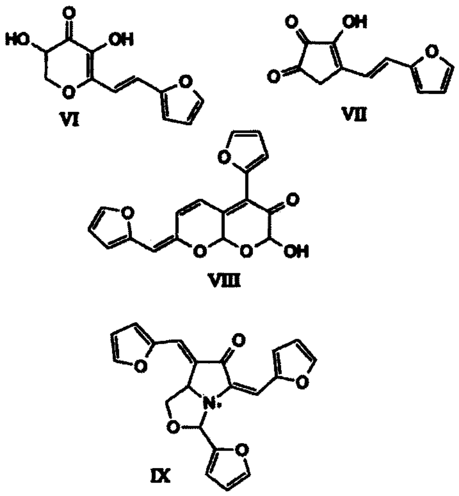
(92.4)

يمكن أن تحدد صبغة البيرولين حمراء اللون (IV في المعادلة 92.4) من تفاعل نمذجة للفوفورال الآلانين. تتشكل هذه الصبغة من 4 جزيئات فورفورال وجزيء من الآلانين. أظهرت تجارب التوسيم بـــ ^{13}C أنه يتم إدراج جزيء مفتوح السلسلة للفورفورال إلى بنية البيرولينون. يبين كذلك تفاعل البرولين/فورفورال أن عملية فتح الحلقة ينشأ عن طريق صبغة السيانين ولها البنية الموضحة V، في (المعادلة 93.4). يمكن الحصول على مركبات ملونة أخرى من تكاثف 5,3-ثنائي هيدروكسي-2-ميثيل-6,5-ثنائي هيدروبيران-4- أون مع الفورفورال (VI، المعادلة 94.4) ومن 3-هيدروكسي-4-ميثيل-3-حلقي بنتن-2,1-ثنائي أون (ميثيلين الحمض المختزل methylene reductic acid) مع الفورفورال (VII، المعادلة 94.4). كما يُحصل على كلا الصباغين بتسخين المنتج Amadori من تفاعل البرولين مع الغلوكوز بوجود الفورفورال. تم تحديد المركب برتقالي اللون VIII والمركب الأحمر IX في جملة تفاعل تحوي كسيلوز/آلانين/فورفورال (المعادلة 94.4).



V

(93.4)



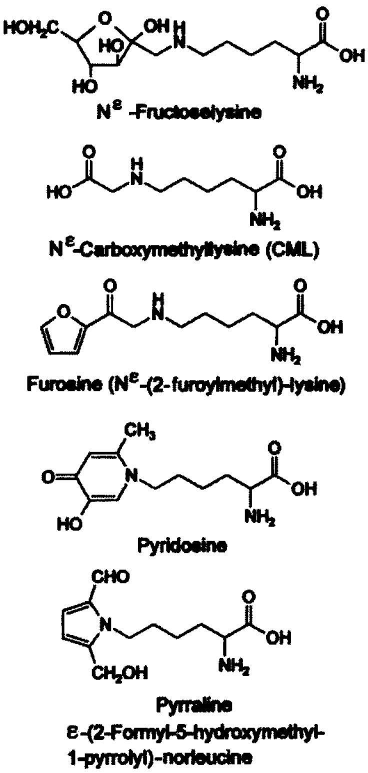
(94.4)

9.4.4.2.4 تعديلات البروتين Protein Modifications

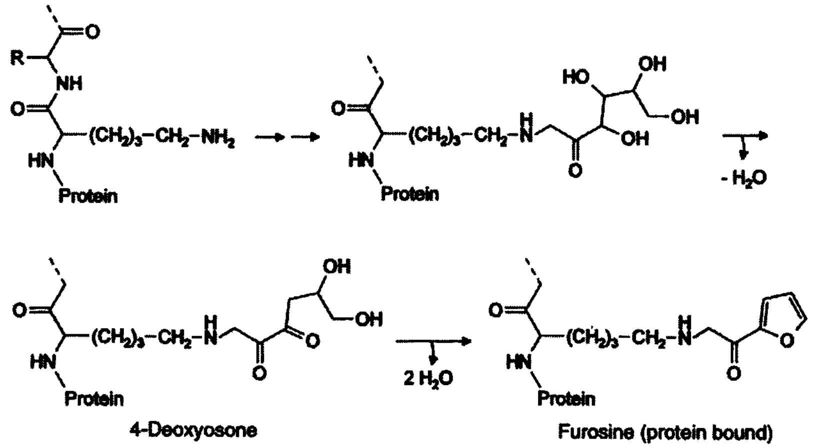
يمكن أن تخضع أطراف السلاسل البروتينية إلى تعديل تحول لاحق post-translational في أثناء المعالجات الحرارية. ويمكن أن يحدث التفاعل أثناء تشكل الروابط العرضية (المتصالبة) في البروتين. وهناك تفاعل معروف يحدث بصورة أساسية بغياب الكربوهيدرات، على سبيل المثال، تشكل الآلانين منقوص الهيدروجين من السيرين، أو السيستئين أو من فسفات السيرين بحذف H_2O، H_2S أو الفسفات. يمكن أن يؤدي عندئذ الآلانين منقوص الهيدروجين إلى تشكل روابط متصالبة في البروتين مع الطرف (الجانبـــي) أليف للنواة لسلاسل الليزين أو السيستئين (قارن 11.4.4.1). وبوجود الكربوهيدرات أو منتجات تدركها، تخضع للتعديل أطراف سلاسل الليزين والآرجنين على نحو استثنائي، وهذا يترافق مع انخفاض في القيمة الغذائية للبروتينات. لُخصت بنـــى تعديلات الليزين الهامة في (المعادلة 95.4). أهم المركبات المعروفة هي منتجات *Amadori* N^{ε}-فركتوزليزين والفوروسين furosine، التـــي يمكن أن تتشكل من المركب السابق من خلال 4-أوزون منقوص الأكسجين الوسطي (المعادلة 96.4). وللكشف عن مدى المعالجة الحرارية، مثلاً، في حالة منتجات الحليب المعالجة بالحرارة، يمكن أن يتحرر الفوروسين بالحلمهة الحمضية للبروتينات ويحدد كمياً بتحليل الحمض الأمينـــي. في هذه العملية، تتدرك جميع المركبات الوسطية التـــي تؤدي إلى الفورسين، ويتم تدمير جزء غير معروف للفوروسين الموجود أصلاً. لذلك، يجب أن تحدث عملية الحلمهة تحت شروط قياسية أو تتم بشكل مفضل باستخدام الإنزيمات. دونت الأمثلة التـــي تبين تراكيز الفوروسين في الأغذية في (الجدول 13.4).

الجدول 13.4: تراكيز الفوروسين في منتجات الحليب المسخنة

المنتج	الفوروسين (ملغ/كغ بروتين)
الحليب الخام	55-35
الحليب (المبستر)	75-48
الحليب (معالج بحرارة عالية جداً)	1800-500
الحليب المعقم	12,000-5000
مسحوق الحليب	12,000-1800
أغذية الأطفال (مسحوق)	18,900-9300
العصائبية (نوع من المعكرونة)	8500-400
منتجات الخبز	6000-200



(95.4)

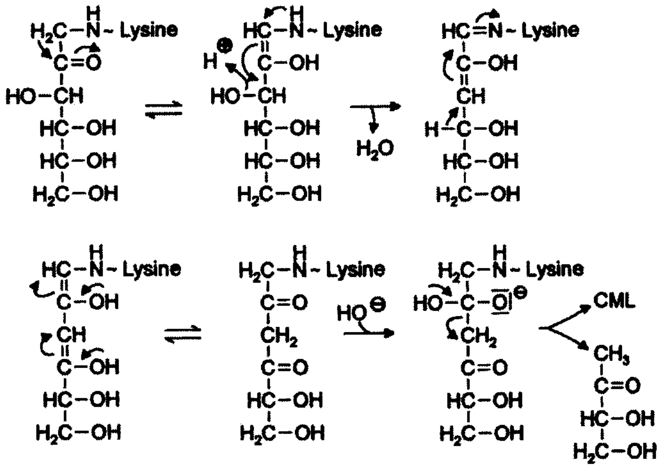


(96.4)

يتشكل البيريدوزين (المعادلة 95.4) أيضاً من تدرك N^{ε}-فركتوزليزين، ولكن بكميات أقل من الفورسين (بنسبة تقريبية 3:1)، وافترض أن 1-أوزون منقوص الأكسجين هو الطليعة.

يتشكل أيضاً كربوكسي ميثيل الليزين من N^{ε}-فركتوزليزين ويستخدم أيضاً كمؤشر لدرجة المعالجة الحرارية للأغذية التي تحتوي البروتين. يمكن أن ينتج هذا المركب بطرق مختلفة بدءاً من N^{ε}-فركتوزليزين المؤكسد أو تفاعل الغليوكسال مع سلسلة الليزين الجانبية. يأخذ مسار التفاعل الموضح في (المعادلة 97.4) الآليات العامة لتدرك الكربوهيدرات مع انشطار مركبات β-ثنائي الكربونيل بعين الاعتبار.

يتشكل أيضاً البيرالين (المعادلة 95.4) كتعديل (تحوير) للحمض الأميني ليزين في البروتينات. وإن شريك التفاعل هو، وفقاً (للصيغة 61.4)، 4,3-ثنائي أوزون منقوص الأكسجين والذي يحصل عليه من 4-أوزون منقوص الأكسجين. يوجد البيرالين pyraline بتراكيز عالية وخصوصاً في الأغذية التي قد تعرضت لمعالجة حرارية قوية، على سبيل المثال، البسكويت والحلويات (جدول 14.4). وأن تراكيزه في الحليب هي أقل وبوضوح من تركيز فوروسين (جدول 13.4). والروابط المتصالبة في البروتينات ممكنة أيضاً عن طريق ثمالات البيرول لجزيئين من البيرالين. وقد تم بالفعل الكشف عن الديمرات (dimers، المثنويات) الموافقة في تفاعلات نمذجة (قارن المعادلة 100.4). يمكن أن يُعدَّل أيضاً الحمض الأميني الآرجنين عند مجموعة الغوانيدينو، مثلاً، بالتفاعل مع مركبات α-ثنائية الكربونيل من تدرك الكربوهيدرات. وكانت المركبات مُيزت بين المركبات الأخرى، تلك المتشكلة من تفاعل ميثيل غليوكسال (I، صيغة 98.4)، و3-أوزون منقوص الأكسجين (II، المعادلة 98.4)، وبنتان ثنائي أون (III، المعادلة 98.4) والغليوكسال (IV، المعادلة 98.4). عُرِض اصطناع GLARG في (المعادلة 99.4). ومن المثير للاهتمام أن يتفاعل الغليوكسال مع ذرة النتروجين 1 و2 لمجموعة الغوانيدينو (المعادلة 99.4)، في حين يقيم ميثيل غليوكسال جسراً N-2 وN-3.



(97.4)

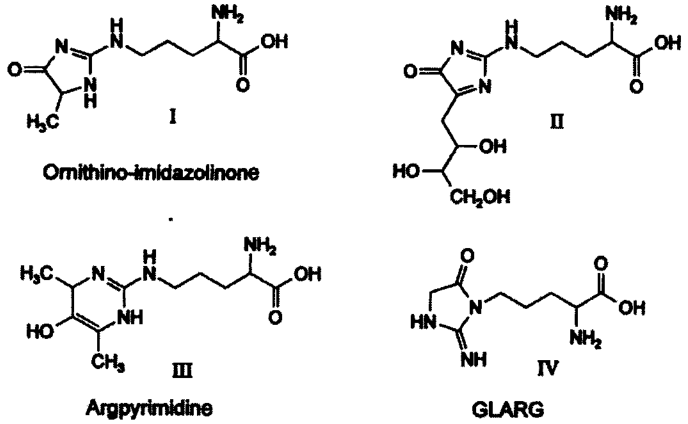
الجدول 14.4: تراكيز البيرالين في الأغذية

الغذاء	بيرالين (ملغ/كغ بروتين)
حليب UHT (المعالج فوق التسخين)	<5-2
حليب معقم	80-60
حليب مكثف	135-30
بسكويت مملح	230-220
قشرة الخبز الأبيض	3680-540
رقاقة الخبز الأبيض	110-25
أعواد (قضبان) البسكويت أو البسكويت الهش	1320-970

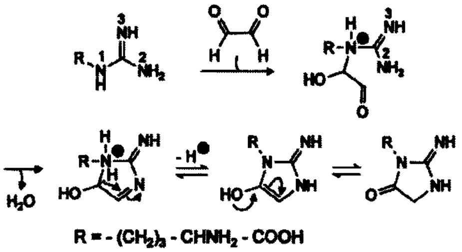
من بين المركبات التي قد تم تحديدها كمياً في أغذية مختلفة أورْنيثيون إيميدازولينون Ornithion-imidazolinone (I، في المعادلة 4.98). تبين المعطيات في (الجدول 15.4) خصوصاً في منتجات المخبوزات القلوية أن حوالي 60-70% من الآرجنين الموجود في الطحين يتفاعل مع ايميدازولينون.

الجدول 15.4: تركيز أورنيثيون- إيميدازولينون (OIZ) في الأغذية

الغذاء	OIZ (ملغ/كغ بروتين)	خسارة الآرجنين (%)
منتجات الخبز القلوية (المخبوزات)	13,000-9000	30-20
قشرة قطعة بسكويت مملحة	28,000-25,000	70-60
حبات القهوة (المحمصة)	9000-7000	25-20
أعواد (قضبان) البسكويت	20,000-6000	40-15

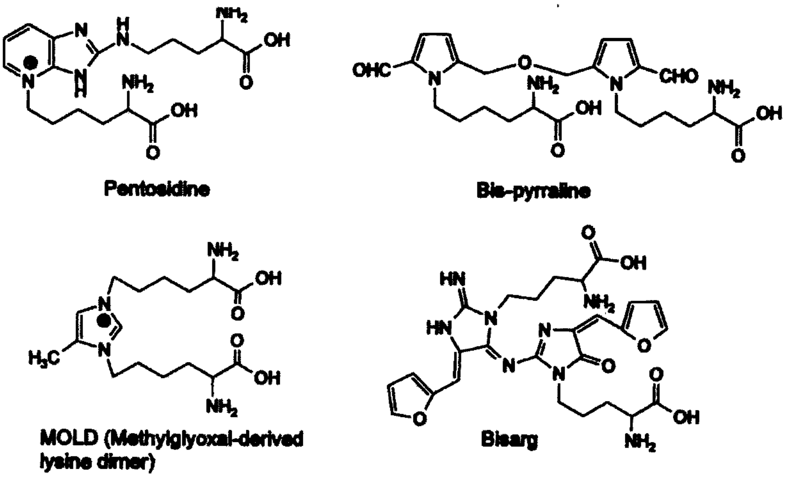


(98.4)

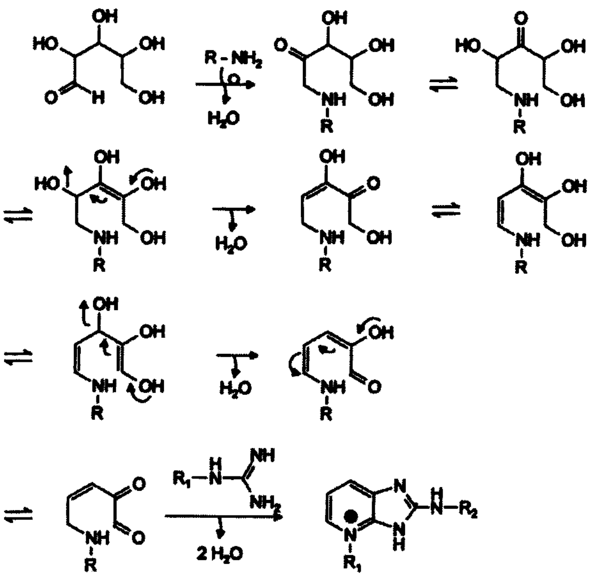


(99.4)

وبصرف النظر عن تعديل السلاسل الجانبية للحمض الأمينـــي لطيقان البروتين المفردة، يمكن أن تحدث روابط متصالبة لسلسلتـــي بروتين أيضاً. تظهر (تُعرض) بعض البنـــى في (المعادلة 100.4).



(100.4)



(101.4)

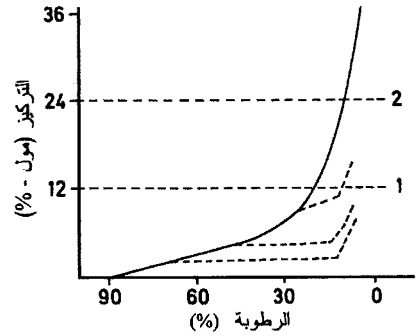
وُجِد البنتوزيدين لأول مرة في البروتين (الفيزيولوجي). وهو يتألق بشدة ويتشكل من إقامة جسر بين ثمالة آرجنين مع ثمالة ليزين عبر البنتوز. وتكون تراكيز البنتوزيدين في الغذاء منخفضة نسبياً (جدول 16.4). يفترض أن تشكل البنتوزيدين يتم على النحو الموضح في (المعادلة 101.4).حيث يتبع تشكل المركب *Amadori* مع مجموعة ε-أمينو لليزين بعملية حذف ماء في الموقع C-2 وC-3 للبنتوز مع تشكل 4,5-ثنائي يولوز (diulose)، الذي يتكاثف مع مجموعة غوانيدينو من الآرجنين. إن المركب Bisarg (الأرجنين الثنائي أو المضاعف) المستعرف حديثاً (المعادلة 100.4) هو منتج تكاثف لجزيئَين من كل من آرجنين، وغليوكسال والفورفورال. وبصرف النظر عن خصائص الروابط المتصالبة للبروتين، يجب أن يشار إلى اللون بنـــي - برتقالي الشديد لـــ الآرجنين الثنائي.

الجدول 16.4: تراكيز البنتوزيدين في الأغذية

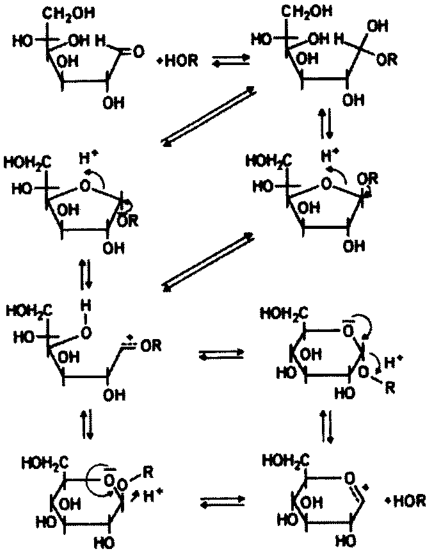
الأغذية	التركيز (ملغ/كغ بروتين)
حليب معقم	2.6-0.1
حليب مكثف	0.6-0.3
قشرة الخبز	2.6-0.4
البسكويت المملح	22.8-9.3
القهوة المحمصة	39.9-10.8

10.4.4.2.4 تثبيط تفاعل ميَّار Inhibition of the Maillard Reaction

تشمل التدابير لتثبيط تفاعل *Maillard* في الحالات غير المرغوب فيها: خفض قيمة pH، والمحافظة على أدنـــى مستوى لدرجة الحرارة ممكن وتجنب محتويات الماء الحرجة (راجع 2.3.0) أثناء المعالجة والتخزين (أو أثناء التصنيع والتخزين)، وكذلك استعمال السكريات غير مرجعة، وإضافة السلفيت. يُوضح (الشكل 10.4) بمثال تخفيف الجزر فوائد إنجاز عملية ثنائية المرحلة للحد من تفاعل *Maillard*.



الشكل 10.4: تزايد المركبات *Amadori* في مرحلتـي تجفيف الجزر بالهواء كتابع لمحتوى رطوبة الجزر ——— 10 , 20 , 30 دقيقة عند الدرجة 110°م؛ - - - عند الدرجة 60°م؛ التقدير الحسي 1) عتبة الكشف 2) حد الجودة (بحسب *Eichner* and *Wolf*, in *Waller* and *Feather*، 1983).



(102.4)

5.4.2.4 تفاعلات مع المركبات الهيدروكسيلية (O-غلوكوزيدات)

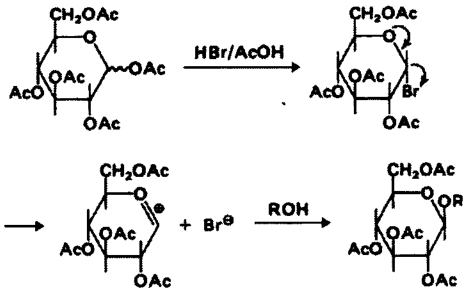
Reactions with Hydroxy Compounds (O-Glycosides)

عندما تستبدل مجموعة اللاكتول في أحاديات السكريات المسخنة في الكحول وبوجود حفّاز حمضي بمجموعة ألكوكسي أو أريل أوكسي، تعرف بالجزء اللاسكري (اصطناع *Fischer*) لإنتاج ألكيل أو أريل- غلوكوزيدات. وافترض أن التفاعل الأولي يشمل الشكل المفتوح. ومع أغلبية السكريات، حيث تتشكل الفورانوزيدات في المرحلة الأولى من التفاعل، ومن ثم تتوازن الفورانوزيدات مع البيرانوزيدات. ويحدث الانتقال من الفورانوزيد إلى البيرانوزيد على الأرجح من خلال أيون كربوكسونيوم المفتوح، في حين تحدث مصاوغة البيرانوزيد من خلال أيون كربوكسونيوم الحلقي (قارن المعادلة 102.4). كما يمكن الحصول على الفورانوزيدات من خلال إيقاف التفاعل في الوقت المناسب. تعتمد حالة التوازن في الكحول، كما في الماء، على عوامل هيئية. يزيد كل من الكحول كمُحِل وجزؤه-R الفعل التصاوغي وبالتالي يصبح α-بيرانوزيد الشكل الأكثر تفضيلاً مما كان عليه α- بيرانوز في المحاليل المائية الخالية من السكر (الجدول 7.4). يوجد في الجملة D-غلوكوز/ميثانول وبوجود 1% HCl، نسبة 66% من ميثيل غلوكوزيد على شكل α-بيرانوزيد و32.5% على شكل β-بيرانوزيد وفقط 0.6% و0.9% على شكل α- وβ-فورانوزيد. في ظل نفس الشروط، يكون D-مانوز وD-غالاكتوز على شكل α-بيرانوزيد بنسبة

%94 و%58 على التوالي.

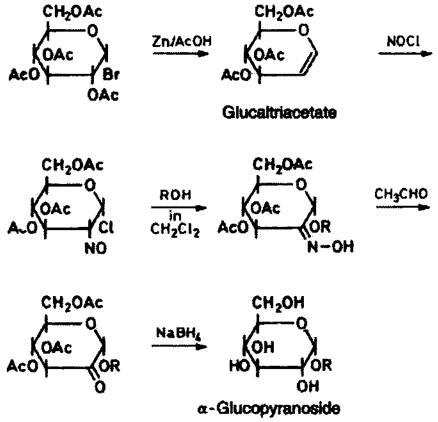
يحصل على أعلى نوعية فراغية ممكنة Stereospecific للغليكوزيدات بعملية بَرْوَمَة (إضافة البروم) C-1 للسكريات المؤستلة.

يتشكل في تفاعل السكر فوق المؤستل (Peracetylated) مع HBr، نظراً لتأثيره التصاوغي القوي، α-هالوجينايد (α-halogenide) على وجه الحصر تقريباً (قارن المعادلة 103.4). ثم يتفاعل هذا (α-هالوجينايد)، ربما من خلال شكله كاتيونه الغليكوزيلي. وبسبب التأثير الفراغي للمجموعة المؤستلة على C-2، يتم الحصول على 2,1-مفروق-غلوكوزيد بشكل تفضيلي، على سبيل المثال، ينتج β-غلوكوزيد في حالة D-غلوكوز.



(103.4)

تستخدم أيضاً مركبات أستيل غلوكوزيل المهلجنة Acetylglycosyl halogen لاصطناع انتقائي فراغي عالٍ لـ α- غليكوزيدات. حيث يتم نزع الهالوجين أولاً من المركب فيتحول إلى غليكال. ومن ثم يتبع بإضافة كلور النتروزيل، مما يؤدي إلى تشكل 2-منقوص الأكسجين-2-نتروزوكلورغليكوزيل. يتم حذف HCl من الأخير بوجود الكحول ويعطي 2-منقوص الأكسجين-2-أوكسيمينو-α-غليكوزيد. يعطي التفاعل مع الإيتانال مركب 2-أوكسو والذي يرجع بعدئذ إلى α-غليكوزيد:

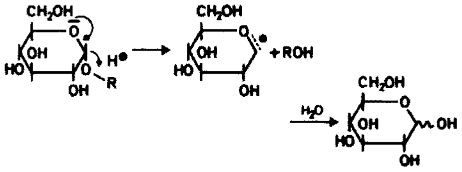


(104.4)

تتوزع O-غليكوزيدات في الطبيعة على نطاق واسع، وتعد من مقومات العديد من الأغذية مثل الشحوم السكرية/ غليكوليبيدات/ والبروتينات السكرية وغليكوزيدات الفلافانويد أو الصابونينات.

تتحلمه O-غليكوزيدات بسهولة بالحموض، وتتحقق الحلمهة بالقلويات فقط تحت شروط قاسية في نفس الوقت الذي تتحلل فيه أحاديات السكريات.

تبدأ الحلمهة الحمضية ببَرْتَنة (protonation) الغليكوزيد. ومن ثم تتبع بعملية حذف الكحول بإضافة الماء:



(105.4)

الجدول 17.4: السرعة النسبية لحلمهة الغليكوزيدات (a: 2 مول/ل HCl، 60°م، b: 0.5 مول/ل HCl، 75°م)

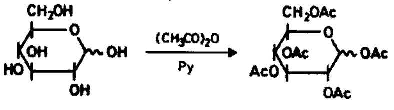
المركب	شروط الحلمهة	K_{rel}
Methyl-α-D-glucopyranoside	a	1.0
Metyhl-β-D-glucopyranoside	a	1.8
Phenyl-α-D-glucopyranoside	a	53.7
Phenyl-β-D-glucopyranoside	a	13.2
Methyl-α-D-glucopyranoside	b	1.0
Methyl-β-D-glucopyranoside	b	1.9
Methyl-α-D-mannopyranoside	b	2.4
Methyl-β-D-mannopyranoside	b	5.7
Methyl-α-D-galactopyranoside	b	5.2
Methyl-β-D-galactopyranoside	b	9.2

تعتمد سرعة عملية الحلمهة على الجزء اللاسكري وعلى أحادي السكريات نفسه. والشكل الأكثر تفضيلاً لألكيل الغليكوزيد، α-بيرانوزيد، عادة هو المصاوغ الأكثر مقاومة للحلمهة. يعد هذا صحيحاً أيضاً بالنسبة لأريل غليكوزيدات، على كل حال، وبسبب التأثيرات الفراغية، يُصْطَنع مصاوغ β-بيرانوزيد بشكل تفضيلي وبالتالي تكون مقاومة β-المصاوغ أفضل لعملية الحلمهة.

يُعزى تأثير الجزء السكري على سرعة عملية الحلمهة إلى الثباتية الهيئية. تتحلمه الغليكوزيدات ذات الثباتية الهيئية العالية ببطء أكثر (قارن المعطيات المجموعة في الجدول 17.4).

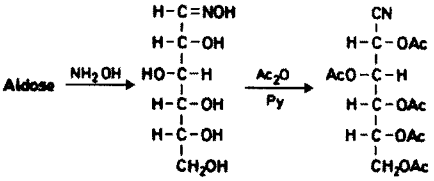
6.4.2.4 الاسترات Esters

تنجز عملية أسترة أحاديات السكريات بتفاعل السكر مع هاليد الأسيل أو مع بلا ماء الحمض. تحدث عملية الأستلة، على سبيل المثال مع بلا ماء حمض الخل، في محلول البيريدين:



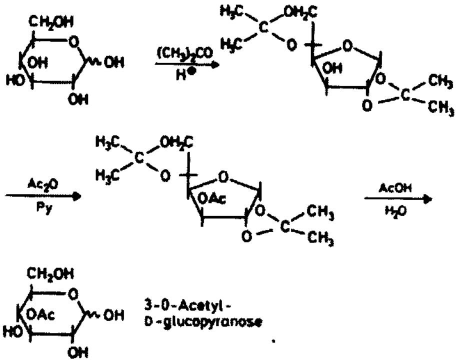
(106.4)

تلعب مجموعة الأسيل دور الحماية في بعض تفاعلات الاصطناع. وتعد أسيتات نتريل حمض الغلوكونيك (أسيتات ألدونتريل) مشتقات مناسبة تحليلياً لفصل وتحديد السكريات بالكروماتوغرافيا الغازية. ميزة هذه المركبات هي أنها تبسط المخطط الكروماتوغرافي (الكروماتوغرام) حيث لا توجد لها قمم تصاوغية:



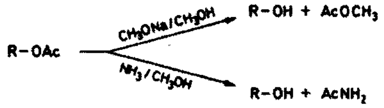
(107.4)

ويمكن حدوث أسترة انتقائية لمجموعة HO-معينة أيضاً. على سبيل المثال، يمكن أن يؤستل الغلوكوز بصورة انتقائية في الموقع 3 بمفاعلة 1,2,5,6-di-O-isopropy lidene-α-glucofuranose مع بلا ماء حمض الخل، ويتبع بعملية حلمهة diketal الكيتال الثنائي:



(108.4)

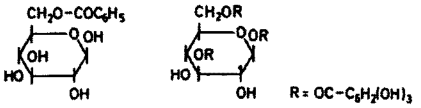
يمكن أن تتحلمه مجموعات الأسيل بالأسترة الداخلية (interesterification) أو بتفاعل الحلمهة بالأمونيا:



(109.4)

توجد استرات السكر في الطبيعة على نطاق واسع أيضاً. تعد استرات حمض الفسفور منتجات متوسطة هامة في الاستقلاب، في حين استرات حمض السلفوريك /الكبريتيك/ هي مكونات لبعض عديدات السكريات.

ومن أمثلة استرات الحموض العضوية الفاكسنين Vacciniin (6-بنـــزويل-D-غلوكوز) في العنبية ومركب من نوع التانين، كوريلاجين Corilagin (1,3,6-ثلاثي غالويل-D-غلوكوز):



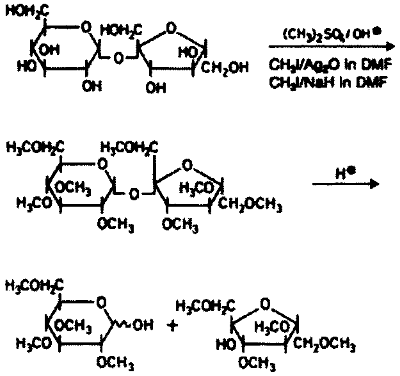
(110.4)

تُنتج استرات السكريات واسترات السكريات الكحولية مع الحموض الدسمة طويلة السلسلة (لوريك، بالمتيك، الستياريك والأولييك) صناعياً وهي (ذات أهمية كبيرة) هامة جداً كعوامل فعالة سطحياً (تقلل التوتر السطحي). وتشمل هذه استرات الحموض الدسمة للسوربيتان (قارن 3.3.15.8) واسترات الحموض الدسمة للسَكاروز (قارن 2.3.15.8)، والتـــي تملك استخدامات متنوعة في حالة تصنيع الغذاء.

7.4.2.4 الايترات Ethers

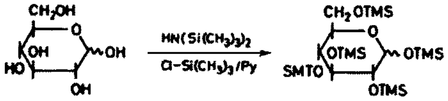
إن مَثْيَلة مجموعات-HO للسكر ممكنة باستخدام ثنائي ميثيل حمض الكبريت أو يود الميثيل كعامل مَثْيَلة. تعد ايترات الميثيل هامة في تحليل بنية السكر حيث توفر معلومات عن حجم الحلقة ومواقع الارتباط.

يعطي فوق ميثيل السَكاروز Permethylated saccharose، على سبيل المثال، بعد الحلمهة الحمضية 2,3,4,6-رباعي-O-ميثيل-D-غلوكوز و1,3,4,6-رباعي-O-ميثيل-D-فركتوز. يوحي هذا وجود ارتباط-'1,2 بين السكرين وأن بنـــى البيرانوز والفورانوز لكل من الغلوكوز والفركتوز، هي على التوالي:



(111.4)

إن ايترات ثلاثي ميثيل السيليل (ايترات TMS) هي غير ثابتة تجاه الحلمهة والحلكلة alcoholysis، ولكنها تملك ثباتية حرارية ملحوظة وبالتالي هي مناسبة للتحليل الكروماتوغرافي الغازي للسكر. تعطي معالجة السكر بسداسي ميثيل ثنائي سيلازان وثلاثي ميثيل كلور السيلان، في البيريدين كمذيب، مشتق السكر فيه جميع مجموعات-HO مُسيلله Silylated:



(112.4)

8.4.2.4 انشطار الغليكولات Cleavage of Glycols

يعد الانشطار المؤكسد لمجموعات الهيدروكسيل المتجاورة أو مجموعات هيدروكسي- أمينو السكر بوساطة رباعي أسيتات الرصاص أو فوق يودات الرصاص هاماً للتوضيح البنيوي. يستهلك الفركتوز، في الشكل الخماسي الفورانوزي، 3 مول من فوق اليودات (يتطلب انشطار كل مجموعة α-غليكول 1 مول من المؤكسد) في حين، في شكل حلقة البيرانوز، يستهلك 4 مول من فوق اليودات.

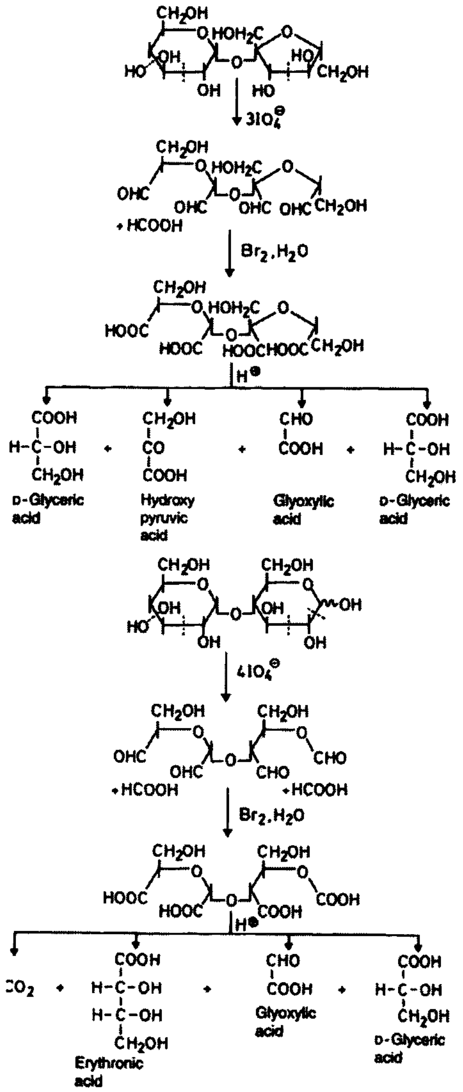
يستهلك السَكاروز 3 مول (قارن المعادلة 113.4) والمالتوز 4 مول من فوق اليودات. وتُستمدُّ النتيجةُ النهائية لمواقع ارتباط السكر وبنية الحلقة من استهلاك فوق اليودات، ومن كمية حمض النمل الناتجة، (في حالة السَكاروز، 1 مول؛ المالتوز، 2 مول) ومن شدف الكربونيل الأخرى والتـــي تأكسدت إضافة بالبروم لتثبيت الحموض الكربوكسيلية الثابتة ومن ثم تحريرها بالحلمهة. ويجب أن يعد تفاعل انشطار الغليكول، طريقة اختيارية أو مكملة لتفاعل فوق المثيلة المطبق في الشرح البنيوي للكربوهيدرات.

3.4 قليلات السكاريد Oligosaccharides

1.3.4 البنية والتسمية Structure and Nomenclature

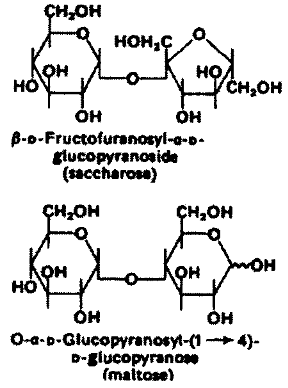
تشكّلُ أحادياتُ السكاريد الغليكوزيدات (قارن 5.4.2.4) عندما يحدث هذا بين مجموعة لاكتول لأحادي سكاريد مع أي مجموعة -HO لأحادي سكاريد ثان، ينتج ثنائي السكاريد.

يطلق على المركبات التـــي تحوي حتـــى 10 ثمالات من أحادي السكاريد اسم قليلات السكاريد. عندما تقوم الرابطة الغليكوزيدية فقط بين مجموعات اللاكتول لأحاديي السكاريد، يتشكل بالتالي *ثنائي السكاريد غير المرجع*، وعندما يكون الربط بين مجموعة لاكتول واحدة مع مجموعة -HO كحولية واحدة، ينتج *ثنائي السكاريد المرجع*. يرمز إلى الأول بـــ غليكوزيل غليكوزيد واللاحق بغليكوزيل غليكوز، مع معلومات إضافية لتوجه الرابطة ومواقعها. الأمثلة هي السَكاروز والمالتوز:



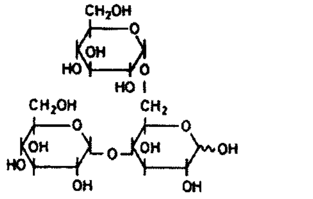
(113.4)

تستخدم طريقة مختصرة للتسمية بدلالة ثلاثة أحرف أو رمز أحادي السكاريد واللاحقة *f* أو *p* للفورانوز أو البيرانوز. على سبيل المثال، يمكن كتابة السكاروز والمالتوز على النحو O-β-D-Fru*f*(2→1)α-D-Glc *p* و O-α-D-Glc*p*(1→4)D-Glc*p* على التوالي.



(114.4)

ويحدثُ التفرعُ أيضاً في قليلات السكاريد. ينتج ذلك عندما يرتبط أحادي سكاريد واحد إلى ثمالتـــي غليكوزيل. يتم إدراج اسم ثمالة الغليكوزيل الثانية بين قوسين مربعين [ ]. يُعطى ثلاثي السكاريد الذي يمثل الحجر الأساس لسلاسل عديدات السكاريد المتفرعة الأميلوبكتين والغليكوجين كمثال:



(115.4) O-α-D-Glucopyranosyl-(1→4)-O-[α-D-glucopyranosyl-(1→6)]-D-glucopyranose

المعادلة المختصرة لثلاثي السكاريد هذا هي كالتالي:

(116.4)

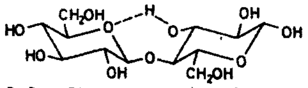
α-D-Glc*p* (1 → 4) Glc*p*
(6
↑
1)-α-D-Glc*p*

يمكن أن توصف هيئات قليلات وعديدات السكاريد مثل الببتيدات بإعطاء الزوايا ϕ وΨ:

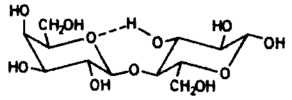
(117.4)

تعطي عملية حساب الطاقة الهيئية Conformational energy لجميع الهيئات مع الأزواج ϕ وΨ المسموح بها تؤمن مبياناً لـــ ϕ وΨ مع الخطوط الموافقة لطاقات الهيئات – ايزو Iso-Conformational energies. تتوافق الطاقة المنخفضة للهيئات المحسوبة بهذه الطريقة مع المعطيات التـــي تم الحصول عليها تجريبياً (انعراج الأشعة-X /السينية/، NMR، ORD) لقليلات وعديدات السكاريد.

تحقق الروابط-H دوراً هاماً في ثبات الهيئة، إن هيئات السيللوبيوز واللاكتوز مستقرة بشكل جيد بالروابط-H المتشكلة بين مجموعة-HO لـــ C-3 في ثمالة الغلوكوز وحلقة الأكسجين لثمالة الغليكوزيل. تبدو الهيئات في المحاليل المائية مشابهة لتلك في الحالة البلورية:

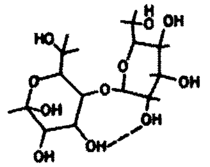


O-β-D-Glucopyranosyl-(1→4)-D-glucopyranose (cellobiose)

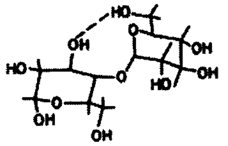


(118.4) O-β-D-Galactopyranosyl-(1→4)-D-glucopyranose (lactose)

في المالتوز البلوري وفي المحاليل اللامائيّة لهذا السكر، تتكون رابطة هيدروجينية بين مجموعات-HO على C-2 للغلوكوزيل وعلى C-3 ثمالات الغلوكوز (المعادلة 119.4). على كل حال، في المحلول المائي، تَثبتُ الهيئةُ الموجودة جزئياً بروابط-H بين مجموعة CH_2OH لثمالة الغلوكوزيل ومجموعة-HO لـــ C-3 على ثمالة الغلوكوز (المعادلة 120.4). تتوافق كلتا الهيئتين مع الطاقتين الدنيا لبيانـــي ϕ وΨ.

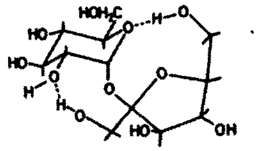


(119.4)



(120.4)

يمكن وجود رابطتـــي-H في السَكاروز، الأولى بين مجموعات-HO على C-1 للفركتوز وC-2 لثمالات الغلوكوز، والثانية بين مجموعة-HO على C-6 لثمالة الفركتوز مع حلقة الأكسجين لثمالة الغلوكوز:

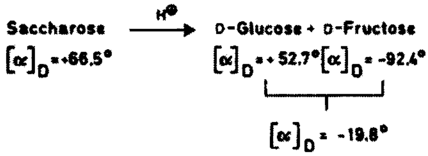


(121.4) β-D-Fructofuranosyl-α-D-glucopyranoside (saccharose)

2.3.4 الخصائص والتفاعلات Properties and Reactions

جُمعَت قليلات السكاريد ذات الأهمية في الغذاء (جنباً إلى جنب) مع معلومات عن وجودها في (الجدول 18.4). غطيت الخواص الفيزيائية والحسية مع أحاديات السكاريد، كما تم تغطية خواص التفاعلات، ومع ذلك يجب أن يشار إلى الاختلاف بين قليلات السكاريد المرجعة وغير المرجعة حيث لا تملك الأخيرة مجموعة لاكتول حرة ولذلك تفتقر إلى الخصائص المرجعة، والتدوير المتبدل وقابلية التفاعل مع الكحولات والأمينات.

تتحلمه قليلات السكاريد، كما الغليكوزيدات، بسهولة بالحموض، في حين تكون ثابتة نسبياً اتجاه القلويات. يشار إلى حلمهة السَكاروز بالانقلاب inversion ويدعى مزيج المنتجات المتساوية المولية من الغلوكوز والفركتوز بالسكر المنقلب. يعتمد المصطلح على تغير الدوران النوعي أثناء الحلمهة. يكون الدوران في السَكاروز إيجابياً، في حين يكون سلبـــي في الحلامَة، حيث أن دوران D-غلوكوز إلى اليمين (لذا اسمه دكستروز Dextrose) وتم تجاوز هذه القيمة بقيمة الفركتوز يساري الدوران (ليفولوز Levulose)



(122.4)

ويمكن استخلاص بعض الاستنتاجات من التدوير المتبدل، الذي يتبع حلمهة ثنائيات السكاريد المرجعة، عن التهايُؤ على ذرة-C التصاوغية. حيث يملك α-المصاوغ الكربونيلي دوراناً نوعياً أعلى في السلاسل-D من β-المصاوغ الكربونيلي، ويزيد انشطار β-غليكوزيدات الدوران النوعي في حين ينقصه انشطار α-غليكوزيدات:

Cellobiose (β) ⟶ 2 D-Glucose
$[\alpha]_D = +34.6°$ ⟶ $[\alpha]_D = +52.7°$

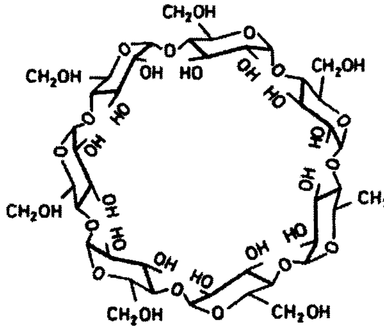
Maltose (α) ⟶ 2 D-Glucose
$[\alpha]_D = +130°$ ⟶ $[\alpha]_D = +52.7°$

Lactose (β) ⟶ D-Galactose + D-Glucose
$[\alpha]_D = +52.3°$ ⟶ $[\alpha]_D = +80.2°$ $[\alpha]_D = +52.7°$
$[\alpha]_D = +66.3°$

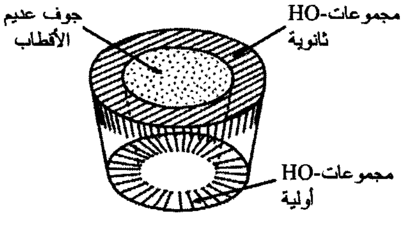
(123.4)

يمكن أن يكون الانشطار الإنزيمي للرابطة الغليكوزيدية معيّناً بالتهايُؤ على C-1 التصاوغية وأيضاً بكامل جزء الغليكوزيل، في حين يمكن أن تتغاير لثمالة الغليكون ضمن الحدود. لُخصت الطرق المستخدمة لتوضيح مواقع الارتباط في قليل السكاريد (المثيلة، الانشطار المؤكسد للغليكول) في إطار أحاديات السكاريد.

حُضِرت الدكسترينات الحلقية المبينة في (الجدول 18.4) بفعل مالتودكسترين الحلقي غلوكانوترانسفيراز (E.C. 19.1.4.2) الذي تم الحصول عليه من العصيات المعطنة *Bacillus macerans* عصيات ماسيرانز، على دكسترينات المالتوز. تصنع دكسترينات المالتوز بدورها من تدرك النشا بـــ α-أميلاز. يقسم هذا الغلوكانوترانسفيراز الرابطة-α-1,4، محولة مجموعات الغلوكوزيل إلى النهايات غير المرجعة لدكسترينات المالتوز ومُشكلة الغلوكوزيدات الحلقية مع 6-12 وحدة من غلوكوبيرانوز. يتألف، المنتج الرئيسي، β-دكسترين الحلقي، من سبع وحدات غلوكوز وهو مركب غير مسترطب /غير ماص للرطوبة/، قليل الحلاوة:



(124.4)



الشكل 11.4: تمثيل تخطيطي /توضيحي/ للأسطوانة الجوفاء المتشكلة بـــ β-حلقي دكسترين

إن جزيء β-حلقي الدكسترين هو أسطوانة (الشكل 11.4) لديها هيدروكسيل أولي (C6) تتوضع على جانب واحد وهيدروكسيل ثانوي (C-3, C-2) تتوضع على الجانب الآخر. والسطوح المصنوعة من حلقات البيرانوز هي كارهة للماء. في الواقع، من السهل جداً إزاحة ماء التميُّة من الجوف الكاره للماء هذا بمركبات عديمة الأقطاب مناسبة فراغياً، والتـــي تكون مقنَعَّة في هذه الطريقة. لهذا يكون β-حلقي الدكسترين عاملاً مناسباً في التصنيع الغذائي لتثبيت الفيتامينات الأليفة للشحم /المنحلة بالدسم/ ومواد الرائحة ومن أجل تعديل طعم المواد المرة.

الجدول 18.4: بنية ووجود قليلات السكاريد

الاسم	البنية	الوجود
ثنائيات السكاريد		
السيلوبيوز	O-β-D-Glcp-(1→4)-D-Glcp	الحجر الأساس للسلولوز
الجينتوبيوز	O-β-D-Glcp-(1→6)-D-Glcp	غليكوزيدات (أميغدالين)
ايزومالتوز	O-α-D-Glcp-(1→6)-D-Glcp	يوجد في السائل الأم أثناء تحضير الغلوكوز من النشا
اللاكتوز	O-β-D-Galp-(1→4)-D-Glcp	الحليب
لاكتيولوز	O-β-D-Galp-(1→4)-D-Frup	منتج انقلاب اللاكتوز
المالتوز	O-α-D-Glcp-(1→4)-D-Glcp	حجر أساس النشا، الشمندر السكري، العسل
مالتيولوز	O-α-D-Glcp-(1→4)-D-Fruf	منتج انقلاب المالتوز، العسل، البيرة
مليبيوز	O-α-D-Galp-(1→6)-D-Glcp	حبوب الكاكاو
نيوهيسبيردوز	O-α-L-Rhap-(1 →2)-D-Glcp	غليكوزيدات (نارنجين، نيوهيسبيردين)
نيوترهالوز	O-α-D-Glcp-(1→1)-β-D-Glcp	خلاصة كوجي Koji
نيجروز	O-α-D-Glcp-(1→3)-D-Glcp	العسل، البيرة
بالاتينوز	O-α-D-Glcp-(1→6)-D-Fruf	منتج ميكروبـــي للسَكاروز
روتينوز	O-α-L-Rhap-(1 →6)-D-Glcp	غليكوزيدات (هسبيريدين)
سَكاروز	O-β-D-Fruf -(2 →1)-α-D-Glcp	الشمندر السكري، قصب السكر، واسع الانتشار في النباتات
سوفوروز	O-β-D-Glcp-(1→2)-D-Glcp	البقول
ترهالوز	O-α-D-Glcp-(1→1)-α-D-Glcp	الشقران (الدبوسية الفرفرية)، الفطور الصغيرة
ثلاثيات السكاريد		
فوكوزيدولاكتوز	O-α-D-Fucp-(1 →2)-O-β-α-Galp-(1→4)-D-Galp	حليب الانسان
جينتيانوز	O-β-D-Glcp-(1→6)-O-α-D-Glcp-(1→2)-β-D-Fruf	جذمور الجنطيانا
ايزوكيستوز (1-كيستوز)	O-α-D-Glcp-(1→2)-O-β-D-Fruf -(1→2)-β-D-Fruf	منتج فعل سكاراز على السَكاروز كركيزة
كيستوز (6-كيستوز)	O-α-D-Glcp-(1→2)-O-β-D-Fruf -(6→2)-β-D-Fruf	السَكاروز المعالج (المعرض) بفعالية خميرة السكراز، العسل
مالتوتريوز	O-α-D-Glcp-(1→4)-O-α-D-Glcp-(1→4)-D-Glcp	منتج تدرك النشا، شراب النشا
مانينوتريوز	O-α-D-Galp-(1→6)-O-α-D-Galp-(1→6)-D-Glcp	المنّ
ميليزيتوز	O-α-D-Glcp-(1→3)-O-β-D-Fruf -(2→1)-α-D-Glcp	المنّ، الرحيق
نيوكيستوز	O-β-D-Fruf -(2 →6)-O-α-D-Glcp-(1→2)-β-D-Fruf	منتج فعل سكراز على السَكاروز كركيزة
بانوز	O-α-D-Glcp-(1→6)-O-α-D-Glcp-(1→4)-D-Glcp	منتج تدرك أميلوبكتين، العسل
رافينوز	O-α-D-Galp-(1→6)-O-α-D-Glcp-(1→2)-β-D-Fruf	الشمندر السكري، قصب السكر، واسع الانتشار في النباتات
أومبيليفيروز	O-α-D-Galp-(1→2)-O-α-D-Glcp-(1→2)-β-D-Fruf	جذور الخيّميّات
رباعيات السكاريد		
مالتوتتراوز	O-α-D-Glcp-(1→4)-O-α-D-Glcp-(1→4)- O-α-D-Glcp-(1→4)-D-Glcp	شراب النشا
ستاكيوز	O-α-D-Galp-(1→6)-O-α-D-Galp-(1→6)- O-α-D-Glcp-(1→2)-β-D-Fruf	واسع الانتشار في النباتات (الخرشوف وفول الصويا)
قليلات السكاريد الأعلى		
مالتوبنتاوز	[O-α-D-Glcp-(1 →4)]$_4$-D-Glcp	شراب النشا
	α-*Schardinger*-Dextrin, Cyclohexaglucan (α, 1→4)	
	β-*Schardinger*-Dextrin, Cyclohexaglucan (α, 1→4)	نمو *العصيات العطنة* على شراب النشا
	γ-*Schardinger*-Dextrin, Cyclohexaglucan (α, 1→4)	

4.4 عديدات السكاريد Polysaccharides

1.4.4 التصنيف، البنية Classification, Structure

تتألف عديدات السكاريد، مثل قليلات السكاريد، من أحادي السكاريدات المرتبطة ببعضها بروابط غليكوزيدية. تعطي حلمتها الحمضية أحادي السكاريد. تعد الحلمهة الجزئية الكيميائية والإنزيمية بالإضافة إلى الحلمهة الكلية ذات أهمية للتوضيح (للشرح) البنيوي. تعطي الحلمهة الإنزيمية قليل السكاريد، التـــي يؤدي تحليلها لشرح تتالي أحادي السكاريد ومواقع وأنواع الارتباطات.

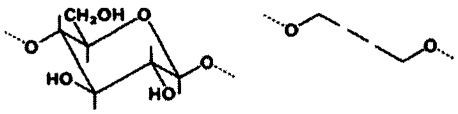
يمكن أن يتألف عديد السكاريد (الغليكانات) من نوع واحد من وحدة سكر بنيوية (homoglycans، غليكانات متماثلة) أو من عدة أنواع من وحدات سكرية (heteroglycans، غليكانات متغايرة). يمكن أن ترتبط أحادي السكاريدات بنمط خطي (كما في السلولوز والأميلوز) أو بنمط متفرع (أميلوبكتين، غليكوجين، غواران). كما يمكن أن يختلف تكرار (تواتر) مواقع التفرع وطول السلاسل الجانبية اختلافاً كبيراً كما في (الغليكوجين، الغواران). قد يكون تسلسل ثمالات أحادي السكاريد دورياً، بحيث يحتوي الدور الواحد على واحد أو عدة وحدات بنيوية متناوبة (سلولوز، أميلوز، أو حمض الهيالورونيك)، وقد يحتوي التسلسل على قطع أقصر أو أطول لثمالات مرتبة دورياً مفصولة بقطع غير دورية (ألجينات، الكاراجينات Carrageenans، بكتين)، أو قد يكون التسلسل غير دوري على طول السلسلة (كما في حالة المكونات السكرية في البروتينات السكرية).

2.4.4 الهيئة Conformation

تحدد هيئة وحدة أحادي السكاريد البنيوية وموقع ونوع الارتباطات في السلسلة هيئةَ سلسلة عديد السكاريد. بالإضافة إلى الهيئات غير المنتظمة، تُعرف هيئات منتظمة التـــي تعكس وجود تسلسل دوري جزئي على الأقل في السلسلة. ستُشرَح بعض الهيئات النموذجية في المناقشة التالية، مع أمثلة للغلوكانات وبنـــى عديد السكاريدات الأخرى.

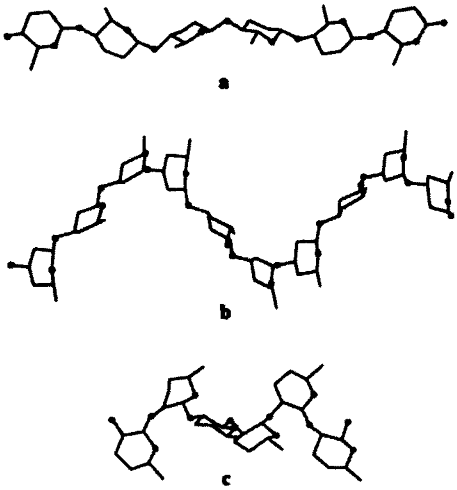
1.2.4.4 انبساط أو امتداد هيئات نوع الشريط Extended or Stretched, Ribbon-type Conformation

تعد هذه الهيئة نموذجية للارتباط 4,1-لثمالات β-D-غلوكوبيرانوزيل (الشكل a12.4)، كما يحدث، على سبيل المثال، في ألياف السلولوز:



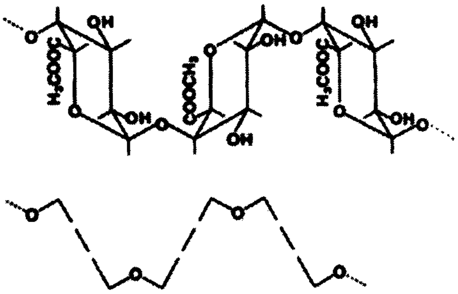
(125.4)

تُظهر هذه المعادلة أن هيئة السلسلة الممتدة تُعزى إلى الخط *المتعرج* الهندسي لارتباطات الموحود [مونومير monomer] وتشمل الجسر الأكسجينـــي. قد تكون السلسلة نوعاً ما مُقَصَّرة أو مضغوطة لتسمح بتشكل الروابط-H بين الثمالات المتجاورة وبالتالي تساهم في التثبيت الهيئي (الاستقرار الهيئي). وفي نمط الشريط ribbon-type، أو الهيئة الممتدة، المكون من عدد من الموحودات في اللغة يشار إليها بـــ n والميل (المتقدم) في الاتجاه المحوري لكل وحدة موحود بـــ h، ويكون مجال n من 2 إلى ±4، في حين h هي طول وحدة الموحود. وهكذا، فإن السلسلة المعطاة في (الشكل a 12.4) تملك $n = -2.55$ و $h =$ 5.13Å.



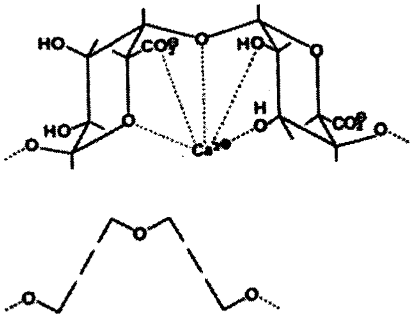
الشكل 12.4: هيئات بعض β-D-غلوكونات، الارتباطات: 4 → 1 **a**، 3 → 1 **b**، 2 → 1 **c** (بحسب *Rees*، 1977)

وقد تحدث أيضاً هيئات نمط شريط مطوية بقوة، كما هو مبين من قطعة من سلسلة بكتين (ارتباط-1,4 لوحدات α-D-غالاكتوبيرانوزيل يورونات):



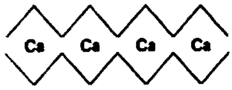
(126.4)

توضح نفس الهيئة المطوية Pleated conformation بسلسلة ألجينات Alginate (ذات الارتباط-1,4 وحدات α-L-غلوكوبيرانوزيل يورنات):



(127.4)

يمكن أن تشارك أيونات Ca^{2+} في تثبيت الهيئة. في هذه الحالة، تُجمع سلسلتا ألجينات في هيئة تشبه علبة البيض.

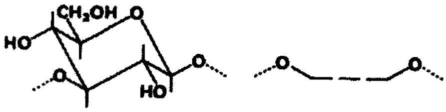


(128.4)

وينبغي التأكيد على أنه في جميع هذه الأمثلة، تملك الهيئة (نمط – الشريط) الخطية خطاً متعرجاً هندسياً كسمة مشتركة.

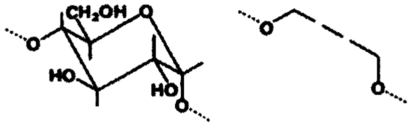
2.2.4.4 هيئة نمط – الحلزون المجوف Hollow Helix-Type Conformation

هذه الهيئة هي نموذجية للارتباط-1,3 لوحدات β-D-غلوكوبيرانوز (الشكل b12.4)، كما يحدث في عديد السكاريد للأشنة lichenin، الذي وجد في النباتات شبيهة بالأشنة (الحزاز):



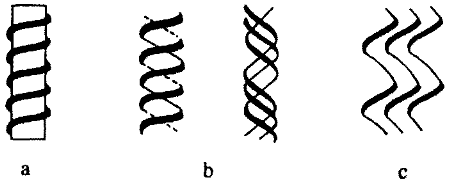
(129.4)

تظهر المعادلة أن الهيئة الحلزونية للسلسلة تفرضها هندسة الشكل-U لارتباطات الموحود، وتملك ثمالات الأميلوز (ارتباط-α-1,4-D-غلوكوبيرانوزيل) ولها أيضاً مثل هذه الهندسة وبالتالي الهيئة الحلزونية.



(130.4)

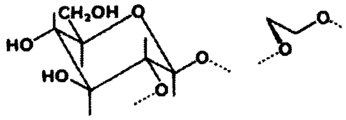
يتغير عدد الموحودات لكل دور (n) وكذلك الميل في الاتجاه المحوري لكل ثمالة (h) بدرجة كبيرة في الهيئة الحلزونية الجوفاء. تبلغ قيمة n بين 2 و±10، في حين h يمكن أن تكون قرب حدود القيمة 0. وإن الهيئة β(1→3)-غلوكان، التـــي لها n = 5.64 وh = 3.16 Å تظهر في الشكل b12.4. يمكن أن تُثبَّت الهيئة الحلزون helical بطرق مختلفة. عندما يكون قطر الحلزون كبيراً، يمكن أن تتكون مركبات مشبكة شاملة (الشكل a13.4؛ قارن 3.14.4.4.4). يمكن أن تشكل السلاسل المنبسطة أو المشدودة بقوة والتـــي لها قطر حلزون أصغر، حلزونات مضاعفةً أو ثلاثية الطيقان (لولبية) (الشكل b13.4، قارن 2.3.4.4.4 و3.14.4.4.4)، في حين تملك السلاسل المشدودة بقوة، من أجل تثبيت الهيئة، رابطةً متعرجةً، ومشاركة مطوية وهي غير مجدولة (الشكل c13.4).



الشكل 13.4: استقرار الهيئات الحلزونية. **a** مركبات مشبّكة، **b** حلزونات ملفوفة ثنائية أو ثلاثية، **c** هيئة أعشاش nesting (بحسب *Rees*، 1977).

3.2.4.4 هيئة نمط المُجعدة Crumpled-Type Conformation

توجد هذه الهيئة، على سبيل المثال، مع ارتباط-1,2 لثمالات β-D-غلوكوبيرانوزيل (الشكل c12.4)، يعود هذا إلى الهندسة المجعدة لارتباطات الجسر-O للموحود:



(131.4)

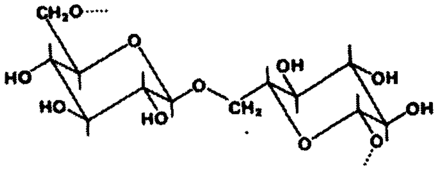
تختلف هنا، قيمة n من 4 وحتـــى 2– وh هي (2-3) Å. إن الهيئة المبينة في (الشكل c12.4) تملك قيمة n = 2.62

و$h = 2.79$A. وإن الاحتمال لمثل هذا الشكل المضطرب المرافق لأكثر الهيئات المنظمة هو منخفض. يلعب عديد السكاريدات من هذا النمط الهيئي دوراً مهملاً فقط في الطبيعة.

4.2.4.4 هيئة ذات مفصل — مُقلقل Loosely-Jointed Conformation

يُعدُّ هذا نموذجياً بالنسبة للغليكانات مع ارتباط-1,6 لوحدات β-D-غلوكوبيرانوزيل لأنها تبدي تبايناً كبيراً على نحو خاص في الهيئة.

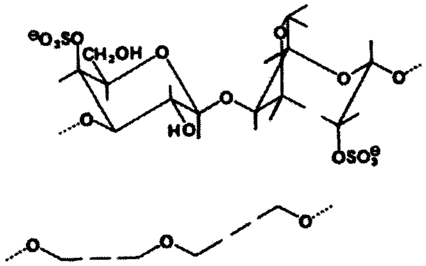
تعتمد المرونة الكبيرة للهيئة نمط – غليكان على طبيعة الجسر الرابط بين الموحودات. يملك الجسر ثلاثة روابط دورانية حرة، علاوة على ذلك، تكون ثمالات السكر أبعد بعضها عن البعض:



(132.4)

5.2.4.4 هيئات الغليكانات غير المتجانسة Conformations of Heteroglycans

أظهرت الأمثلة المدروسة حتـــى الآن أنه بالإمكان التوقع أن هيئة الغليكانات المتجانسة تعتمد على هندسة الروابط لوحدات الموحود التـــي تحافظ على جسور الأكسجين. وإنه من الأكثر صعوبة توقع هيئة الغليكان غير المتجانس مع تسلسل دوري لعدة موحودات، وهو ما يعنـــي ضمناً أنواع مختلفة من الهيئات. تُوضِّح مثل هذه الحالة بـــ *ι*-كاراجينات، الذي تملك فيه وحدات β-D- غالاكتوبيرانوزيل-4. سلفات هندسة الشكل-U، في حين تملك ثمالات 6,3-منقوص الماء، α-D-غالاكتو بيرانوزيل-2، سلفات هندسة متعرجة:



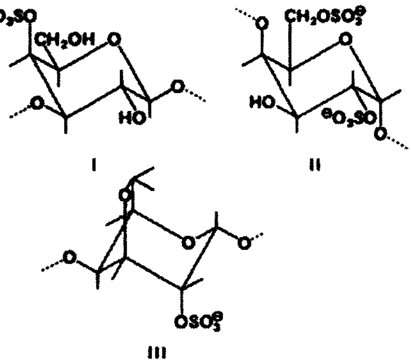
(133.4)

وقد أظهرت الحسابات أنه تختلف الإمكانيات الهيئية من نمط شريط المقعَّر، المضغوط عن نمط الحلزون المشدودة. وأثبت تحليل انعراج الأشعة السينية أنه توجد بنية الحلزون المشدود، لكن كحلزون مشدود مزدوج من أجل تثبيت الهيئة (قارن 2.3.4.4.4 والشكل 19.4).

6.2.4.4 تآثر داخل السلسلة Interchain Interactions

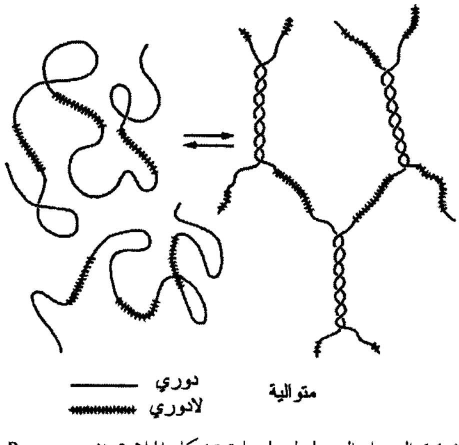
لقد أوضح في الجزء التمهيدي (قارن 1.4.4) أن تتالي أحادي السكاريد المرتب دورياً في عديد السكاريد يمكن أن يُعتَرض بقطع غير دورية (متكررة). تُنتج أمثال هذه التداخلات الاضطرابات الهيئية. وسيتم شرح هذا وبمزيد من التفاصيل مع *l*-كاراجينان، المذكور أعلاه، حيث سيسلط الضوء على آلية تشكل الهلام للجزيئات الكبيرة عموماً.

بداية، تُبنـــى متوالية دورية لوحدات متتالية من β-D-غالاكتوبيرانوز-4-سلفات (I، الهيئة $^4C_1$) و α-D-غالاكتوبيرانوز-2,6-ثنائي سلفات (II، الهيئة $^4C_1$) في أثناء الاصطناع الحيوي للكاراجينات:



(134.4)

عندما يكتمل الاصطناع البيولوجي للسلسلة، يجري تفاعل حذف السلفات المحفز إنزيمياً من أغلب α-D-غالاكتوبيرانوز-6,2-ثنائي سلفات (II)، محولة الوحدة إلى α-D-غالاكتوبيرانوز-2-سلفات-6,3-منقوص الماء (III، الهيئة $^1C_4$). يترافق هذا التحول مع تغير هندسة الارتباط. تبقى بعض ثمالات-II في المتوالية تعمل كمواقع تداخل في حين يمكن لقطع السلسلة الواحدة غير المضطربة والمنتظمة أن تترافق مع نفس القطع في سلسلة أخرى، مشكلة حلزّ مزدوج (حلزون)، ولا يمكن للقطع غير الدورية أو غير المنتظمة أن تشارك في مثل هذه المشاركات (التجمعات) (الشكل 14.4).

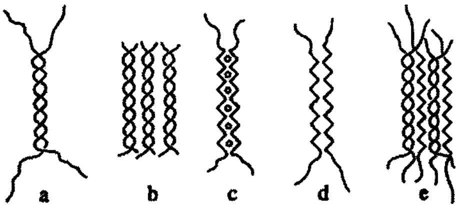


الشكل 14.4 التمثيل التخطيطي لعملية تشكل الهلامة (بحسب *Rees*، 1977)

بهذه الطريقة، يتم تشكيل هلام، مع شبكة ثلاثية الأبعاد والتـــي يكون فيها المحل (المذيب) مُثبّتاً. تتأثر خواص الهلام، على سبيل المثال، قوته، بعدد وتوزع ثمالات α-D-غالاكتوبيرانوزيل-6,2-ثنائي سلفات، أي بالخواص البنيوية المنتظمة أثناء الاصطناع البيولوجي لعديد السكاريد.

إن مثال آلية بناء هلام τ-كاراجينان، تشمل تداخلات /تآثرات/ سلسلة–سلسلة لقطع متوالية من الهيئات المنظمة، تنقطع بقطع ملفوفة عشوائياً متناسبة مع تتالي السلسلة غير المنتظم، يمكن أن يطبق عموماً على هلامات لجزيئات كبيرة أخرى. إضافة إلى طول السلسلة الكافي، فإن المتطلبات الأساسية البنيوية لقابلية تشكيل الهلامة هي إعاقة /مقاطعة/ التوالي الدوري وهيئته المنظمة. تتحقق الإعاقة بالإدخال بأن يُغرز في سلسلة ثمالة سكر ذات هندسة ارتباط مختلفة (كاراجينات، الجينات، بكتين) توزع مناسب لمجموعات الكربوكسيل الحرة والمؤسترة (غليكوزونانات Glycuronans) أو بإدخال سلاسل جانبية، يمكن أن يحدث عندئذ ترابط داخل السلسلة أثناء التهلم (تشكل الشبكة) والتـــي تشمل قطعاً من هيئات منظمة، على شكل حلز

مزدوج (الشكل a15.4)؛ أو حزمة متعددة من الحلزات المزدوجة (الشكل b15.4)؛ ترابط بين هيئات نمط الشريط المشدود، مثل نموذج (صندوق) البيضة (الشكل c15.4)؛ وبعض الترابطات المشابهة الأخرى (الشكل d15.4)؛ أو أخيراً أشكال تتألف من توليفات حلز مزدوج ونمط - الشريط (الشكل e15.4).



الشكل 15.4: تكدس داخل السلسلة بين هيئات منتظمة. **a**: حلز مزدوج، **b**: حزمة حلزات مزدوجة، **c**: علبة بيضة، **d**: شريط - شريط، **e**: تداخلات (تآثر) حلزم مزدوج - شريط

3.4.4 الصفات المميزة/الخصائص Properties

1.3.4.4 ملاحظات عامة General remarks

تتوزع عديد السكاريد على نطاق واسع وبوفرة في الطبيعة، وتنجز أدوارها على النحو التالي:

- مواد تشكيل البنية الهيكلية (سلولوز، هيمي سيلولوز والبكتين في النباتات، الكيتين، عديد السكاريدات المخاطية في الحيوانات).
- مواد ادخارية تمثلية Assimilative reserve (النشا، دكسترينات، اينولين في النباتات، الغليكوجين في الحيوانات).
- مواد رابطة - للماء (آغار، بكتين وألجينات في النباتات، عديد السكاريدات المخاطية في الحيوانات).

توجد عديد السكاريد، نتيجة لذلك، في العديد من المنتجات الغذائية، فإنها عادة تحتفظ بدورها الطبيعي كمواد هيكلية (الفواكه والخضراوات)، أو مواد غذائية تمثُّلية (الحبوب، البطاطا، البقول). تستخدم عديد السكاريدات المعزولة في التصنيع الغذائي وبدرجة كبيرة، إما في الشكل الأصلي أو المعدّل، كما في: عوامل تشكل-الهلام أو الثخانة (النشا، ألجينات، بكتين، صمغ الغواران)، مثبتات المستحلبات والمبعثرات؛ مواد تشكيل - الأغشية والتغطية لحماية الأغذية الحساسة من تغيير غير مرغوب به؛ ومواد مالئة خاملة لزيادة نسبة المواد الثقيلة عسيرة الهضم في النظام الغذائي. (قارن 2.4.2.15) يعطي (الجدول 19.4) لمحة عن الاستخدامات في تكنولوجيا الأغذية.

تستند المهام المبينة لعديد السكاريدات على خصائصها المتغيرة بشكل كبير. فهي تتغير من الشكل اللاذواب (السلولوز) إلى مواد لها قوة انتفاخ جيدة وانحلالية في الماء الساخن والبارد (النشا، صمغ الغواران). يمكن أن تبدي المحاليل لزوجات منخفضة حتـــى في التراكيز المرتفعة جداً (الصمغ العربـــي)، أو يمكن أن تملك لزوجات عالية استثنائية حتـــى في تراكيز منخفضة (صمغ الغواران). تدخل بعض عديد السكاريد، حتـــى في التركيز المنخفض، في الهلامة القابلة للعكس الحراري (ألجينات، بكتين). في حين تنصهر أغلب الهلامات عند درجات حرارة مرتفعة، بينما تشكل بعض مشتقات السلولوز الهلامة.

وصفت هذه الخواص واستعمالاتها في منتجات الأغذية بمزيد من التفصيل في الفقرة 4.4.4، حيث غُطيت عديد السكاريد المستقلة. سيُعطى هنا، فقط وصف موجز لربط خصائصها ببُناها بطريقة عامة.

الجدول 19.4: أمثلة عن استخدام عديد السكاريدات في الأغذية

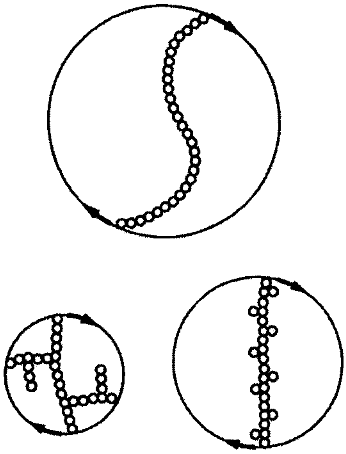
عديد السكاريد المناسب	مجال التطبيق/ الغذاء
الكاراجينان، ألجين، بكتين، كربوكسي ميثيل السلولوز.	تثبيت المستحلبات/المعلقات في الحليب المكثف أو شوكولا الحليب.
كاراجينان.	تثبيت المستحلبات في مبيضات القهوة، مرغرينات قليلة الدهن.
ألجين، كارجينان، آغار، صمغ عربي، صمغ الكثيراء، صمغ الزّانثان، صمغ الغواران، دقيق حبة الخرنوب، النشا المعدّل، كربوكسي ميثيل السلولوز، ميثيل سلولوز.	تثبيت الآيس كريم ضد تشكل بلورة الجليد، الانصهار، انفصال الطور؛ تحسن القوام (نعومة)
كاراجينان، آغار، صمغ الكثيراء، صمغ كارايا، صمغ الغواران، دقيق حبة الخرنوب، ألجين، كربوكسي ميثيل السلولوز.	ربط الماء، تحسين القوام، ازدياد إنتاج الجبن الطري، قشدة الجبن، مستحضرات الجبن.
بكتين، ألجين، كاراجينان، صمغ الغواران، دقيق حبة الخرنوب، كربوكسي ميثيل السلولوز، النشا المعدل.	تكثيف وهلم الحليب في حلوى البودينغ المصنوعة مع أو بدون تسخين، القشدة (كريمات)، تحسين القوام.
آغار، صمغ كارايا، دقيق حبة الخرنوب.	ربط الماء، تثبيت المستحلبات في منتجات اللحم (لحوم البقر المملحة، النقانق).
ألجين، كاراجينان، آغار.	هلامات منتجات اللحم، السمك والخضراوات.
صمغ الكثيراء، ألجين، صمغ كارايا، صمغ زانثان، صمغ الغواران، دقيق حبة الخرنوب، كربوكسي ميثيل السلولوز، ألجينات، بروبيلين غليكول، النشا المعدلة.	الثباتية وتكثيف القوام، الوقاية من التحلل الهوائي Synaeresis، ثباتية الحساء (عند ذوبان ثلج- المجمد) والصلصات، مرق توابل السلطة، المايونيز، الكتشب، الحصول على الهيئة «القوام أو الكتلة» في المنتجات قليلة الدسم وقليلة النشا.
ألجين، كاراجينان، آغار، صمغ عربي، صمغ كارايا، صمغ زانثان.	تثبت رغوة البروتين في البيرة، (الكريمة) القشدة المخفوقة، المرغرين، شوكولا الخطمية.
آغار، صمغ الغواران، دقيقة حبة الخرنوب، كاراجينان، صمغ زانثان.	الحماية من رجوع النشا retro gradation في الخبز والكعك، ربط الماء في العجينة.
بكتين، ألجين.	تثخين وهلم لب الفواكه (الفاكهة المحفوظة، المربى، الهلامات، لب الفواكه من أجل الآيس كريم واللبن).
بكتين، ألجين، كاراجينان، آغار، صمغ عربي، النشا المعدّل (النشويات المعدّلة).	تجلّد هلام السكاكر Jelly candies، الحلوى المغلفة بالسكر Jelly beans، هلامات المصقولة glaze، أغطية من سكر وزبدة والحليب المجمد، الحلوى المائية.
ألجين، بكتين، ألجينات بروبيلين غليكول، صمغ عربي، صمغ زانثان، صمغ الغواران، ميثيل سلولوز.	تثبيت الثقل في عصائر الفواكه، والحصول على الهيئة (القوام) في مساحيق الشراب.
صمغ عربي، صمغ غاتي، صمغ زانثان.	تثبيت مستحلبات الرائحة الذرورية powdery aroma (تثبيت رائحة مساحيق المستحلبات)، تغليف مواد الرائحة.

2.3.4.4 عديد السكاريد الخطية التامة Perfectly Linear Polysaccharides

يشار إلى المركبات الحاوية وحدة بنيوية لأحادي سكاريد طبيعي واحد مع نوع واحد من الارتباطات (كما يوجد في السلولوز أو الأميلوز) كمثال لعديد السكاريد الخطية على نحو كامل. وهي عادة مركبات غير منحلة في الماء ويمكن أن تُحل فقط في ظل شروط قاسية، مثلاً، عند درجات حرارة مرتفعة، أو بانشطار الروابط-H بالقلويات أو غيرها من الكواشف المناسبة. وترسب بسهولة من المحلول (مثال: النشا الرجوعي retro gradation)، وسبب هذه الخصائص هو وجود متطلبات أساسية بنيوية مُثلى لتشكيل الهيئة المنتظمة ضمن السلسلة وأيضاً من أجل تآثر /تداخل/ سلسلة - سلسلة. وفي كثير من الأحيان، تكون الهيئة منظمة جداً بحيث تنشأ حالة بلورية جزئية. ويوجد اختلافات كبيرة في الخصائص ضمن هذه المجموعات من عديد السكاريد عندما يكون هناك اختلاف في الوحدة البنيوية، ونوع الارتباط أو الوزن الجزيئي. يتضح هذا في خصائص السلولوز، والأميلوز أو الجزيئات الضخمة لـــ β-3,1-غلوكان.

3.3.4.4 عديد السكاريد المتفرعة Branched polysaccharides

يكون عديد السكاريدات المتفرعة (أميلوبكتين، غليكوجين) أكثر انحلالاً في الماء من نظرائه الخطية تماماً حيث تكون تآثرات سلسلة – سلسلة أقل وضوحاً كما يوجد مدى أكبر لانحلال الجزيئات. وبسهولة يعاد إماهة محاليل عديد السكاريدات المتفرعة، التـــي جففت قبلاً. ومقارنة بنظيراتها الخطية والمساوية لها في الأوزان الجزيئية والتراكيز المتساوية، تملك محاليل عديد السكاريد المتشعبة لزوجة أخفض. ومن المفترض أن تعكس اللزوجة "الحجم الفعّال" للجزيء الضخم. "الحجم الفعّال" هو حجم الكرة بقطر محدَّد بأطول امتداد خطي للجزيء. تكون هذه الحجوم عموماً أكبر في الجزيئات الخطية منها في الجزيئات المتشعبة (الشكل 16.4). ووجدت استثناءات في السلاسل الخطية المطوية. يكون ميل عديد السكاريدات المتشعبة للترسيب منخفض. وهي تشكل عجينة دبقة في التراكيز الأعلى، ربما تعود إلى تآثرات سلسلة جانبية– مع سلسلة جانبية (نفاذ بينـــي أو تشابك داخلي). وبالتالي، تكون عديد السكاريدات المتفرعة مناسبة كمواد تساعد على الربط أو كمواد دبقة (لاصقة).



الشكل 16.4: مخطط تمثيلي لــ "الحجم الفعّال" لأنواع عديد السكاريدات الخطية، المتفرعة والمتفرعة خطياً

4.3.4.4 عديد السكاريد المتفرعة الخطية Linearly Branched Polysaccharides

إن عديد السكاريدات المتشعبة الخطية، أي، البلمرات ذات سلسلة «عمود فقري» طويلة ومع العديد من السلاسل الجانبية القصيرة، مثل الغواران، أو ألكيل سلولوز، لها خصائص المجموعة المؤلفة من تلك الجزيئات الخطية تماماً والجزيئات المتشعبة. ويكون طول السلسلة «العمود الفقري»: مسؤولاً عن لزوجة المحلول العالية. يُضعِف وجود السلاسل الجانبية القصيرة إلى حد كبير التآثرات بين الجزيئات، كما هو موضح بالذوبانية الجيدة وسرعة إعادة الإماهة للجزيئات وبالثباتية حتـــى في المحاليل عالية التركيز.

5.3.4.4 عديد السكاريد ذات مجموعات الكربوكسيل Polysaccharides with Carboxyl Groups

إن عديد السكاريدات ذات مجموعات الكربوكسيل مثل البكتين وكربوكسي مثيل سليلوز هي ذوابة جداً كالأملاح القلوية في مجال pH المعتدل أو القلوية. تكون الجزيئات مشحونة سلبياً بسبب أنيونات الكربوكسيلات، وبسبب قوى تدافع الشحنة، تكون الجزيئات مشدودة نسبياً وتقاوم الترابط داخل الجزيء. وتكون لزوجة المحلول عالية وتعتمد على الــ pH. ويحدث تصلب الهلامة أو الترسب عند $pH \leq 3$ حيث ينقطع التدافع الكهربائي الراكد عن الوجود. تتبلمر بالإضافة إلى ذلك، تُشكل مجموعات الكربوكسيل المتشردة مثنويات عبر جسور-H. ومع ذلك، يُحتاج إلى الكاتيون ثنائية التكافؤ ليحصل تشكل الهلامة في المحلول المعتدل.

6.3.4.4 عديد السكاريد ذات مجموعات حمضية قوية Polysaccharides with Strongly Acidic Groups

يوجد عديد السكاريد مع ثمالات حمضية قوية كإسترات على طول امتداد سلاسل البلمر /بوليمير/ (حمض السلفوريك، حمض الفسفوريك، كما في فوسيلاران Fucellaran، كاراجينان أو النشا المعدل)، وهي أيضاً ذوابة تماماً في الماء وتشكل محاليل عالية اللزوجة. وبخلاف عديد السكاريدات ذات مجموعات الكربوكسيل، التـــي تكون محاليلها في الأوساط الحمضية القوية ثابتة بوضوح.

7.3.4.4 عديد السكاريد المعدلة Modified Polysaccharides

يسبب تعديل عديد السكاريدات، وحتـــى بدرجة استبدال منخفضة، تغيرات كبيرة في خصائصها.

1.7.3.4.4 الاشتقاق بأبدال معتدلة Derivatization with Neutral Substituents

تزداد كل من الذوبانية في الماء واللزوجة وثباتية المحاليل بارتباط أبدال معتدلة إلى سلاسل عديد السكاريد الخطي. هكذا أظهرت الخصائص لـــ ميثيل، ايثيل وهيدروكسي- بروبيل السلولوز أنها توافق تلك الصفات لصمغ الغواران ودقيق حبة الخرنوب. وقد عُلِلَ التأثير بتداخل مستبدلات الألكيل في تآثرات السلسلة، التـــي بعدئذ تُسهل تميه الجزيء. وتزيد الدرجة المتزايدة من الاستبدال كره الجزيئات للماء، وبالتالي، يزيد ذوبانيتها في المذيبات العضوية.

2.7.3.4.4 الاشتقاق بأبدال حمضية Derivatization with Acidic Substituents

ينتج عن ربط مجموعات الحمض إلى عديد سكاريد (كربوكسي ميثيل سلفات أو فسفات) أيضاً ازدياد الذوبانية واللزوجة للأسباب التـــي سبق ذكرها. منذ أن بعض مشتقات عديد السكاريدات، تملك عند ترطيبها، قواماً كالعجين.

4.4.4 عديد السكاريدات الفردية Individual Polysaccharides

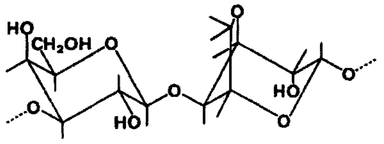
1.4.4.4 الآغار Agar

1.1.4.4.4 الحدوث، العزل Occurrence, Isolation

الآغار هو منتج (جيلاتينـــي) هلامي يُعْزَل من الأعشاب البحرية (صنف الطحالب الحمراء *(Rhodophyceae* مثل: *Gelidium spp*، *Pterocladia spp*، و*Gracilaria spp* بطريقة الاستخلاص بالماء الساخن. يمكن تنقيتها بتصلب الهلام.

2.1.4.4.4 البنية، الخصائص Structure, Properties

الآغار هو مزيج معقد غير متجانس من عديد السكاريدات التـــي تملك هيكل بنية السلسلة /العمود الفقري/ نفسها. إن المكونات الرئيسة للسلسلة هي β-D-غالاكتوبيرانوز وα-L-غالاكتوبيرانوز-6,3-منقوص الماء، التـــي تتناوب من خلال الروابط 1 ← 4 و1 ← 3:



(135.4)

تكون السلاسل مؤسترة إلى أقل حد بحمض السلفوريك. يُفرّق محتوى السلفات بين جزء الآغاروز (وهو مركب التهلم الرئيس للآغار)، الذي تكون فيه كل وحدة غالاكتوز عاشرة للسلسلة مؤسترة وبين جزء آغاروبكتين، الذي يملك درجة

تأستر بالسلفات أكبر وبالإضافة إلى وجود حمض بيروفيك مرتبط بشكل كيتال [6,4-(1-كربوكسي ايثيليدين)-D-غالاكتوز]. ويمكن أن تختلف نسبة البلَمَريْن اختلافاً كبيراً. لا تتجاوز نسبة حمض اليورونيك، عند وجوده، القيمة 1%. يكون الآغار غير منحل (ذواب) في الماء البارد، وقليل الذوبانية في الايثانول أمين وهو ذواب في الفورم أميد. ويكون الآغار المرسب بالايثانول من المحاليل المبعثرة الدافئة، في حالته الرطبة، ذوّاباً في الماء عند 25م°، أما في حالته الجافة يكون ذوّاباً فقط في الماء الساخن. ويحدث تشكل الهلام خلال التبريد. يعد الآغار أكثر عامل هلم فعّال حيث يحدث التهلم حتـــى عند التركيز 0.04%. يتأثر كل من تشكل الهلام وثباتيته بتركيز الآغار وبمتوسط وزنه الجزيئي. يتجمد محلول 1.5% إلى هلامة عند 32-39م°، لكن لا ينصهر بدرجات حرارة أقل من 60-97م°. إن الفارق الكبير بين درجات حرارة التهلم والانصهار، الناشئ عن التباطؤ، هي صفة مميزة وفريدة للآغار.

3.1.4.4.4 الاستعمال Utilization

يستخدم الآغار على نطاق واسع، على سبيل المثال في تحضير أوساط التغذية في المكروبيولوجيا. يعتمد تطبيقه في صناعة الأغذية على خواصه الأساسية: فهو صعب الهضم بصورة رئيسة، يشكل هلامات مقاومة للحرارة، ويمتلك فعالية استحلاب وتثبيت. يُضاف الآغار إلى المشروبات المثلجة (الحلويات المجمدة من عصير الفواكه، السكر، الماء أو الحليب) والبوظة (بحدود 0.1%). ويدخل كثيراً في توليف مع صمغ الكثيراء أو صمغ حبة الخرنوب (الخروب) أو الهلام gelatin. تثبت كمية منه بحدود 0.1-1% اللبن، وبعض الأجبان والحلويات ومنتجات الخَبزْ (حشوات الفطائر). علاوة على ذلك، يؤخر الآغار من تقادم الخبز staling (يؤخر زمن فقدان الخبز لمذاقه لِقدَمه) ويعطي قوام الهلام المرغوب به في معلبات الطيور الداجنة واللحوم. وأخيراً، يملك الآغار دوراً في الأنظمة الغذائية النباتية /الحمية/ (منتجات بدائل اللحم) وفي الحلويات ومنتجات الحبوب مسبقة المعالجة سريعة التحضير.

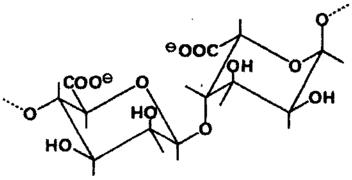
2.4.4.4 الألجينات Alginates

1.2.4.4.4 الحدوث، العزل Occurrence, Isolation

تظهر الألجينات في جميع الطحالب البُنية (*Phaeophyceae*) كمكون هيكلي في جدران خلاياها. وإن المصدر الأساسي للإنتاج الصناعي هو الشبا العملاق (أشنة البحر السمراء) giant kelp، *Macrocystis pyrifera*، تستخدم أيضاً بعض الأنواع من *Laminaria*، *Ascophyllum* و*Sargassum*. تُستخلص الطحالب بالقلويات. ويرسب عادة عديد السكاريد من الخلاصة بالحموض أو أملاح الكالسيوم.

2.2.4.4.4 البنية، الخصائص Structure, Properties

الوحدات البنائية للألجينات هي حمض β-D-المانورونيك وحمض α-L-الغولورونيك، المرتبطة بروابط 1 ← 4:



(136.4)

إن نسبة السكرين (حموض مانورونيك/غولورونيك) هي عموماً 1.5، مع بعض الانحرافات المعتمدة على المصدر. تملك

الألجينات المستخلصة من *Laminaria hyperborea* النسبة 1.0-0.4. تعطي الحلمهة الجزئية للألجينات شُدَفاً/قطع السلسلة والمؤلفة في الغالب من حمض المانورونيك أو حمض غولورونيك، وشدفاً أيضاً من ثمالتـــي حمض اليورونيك متناوبة بنسبة 1:1.

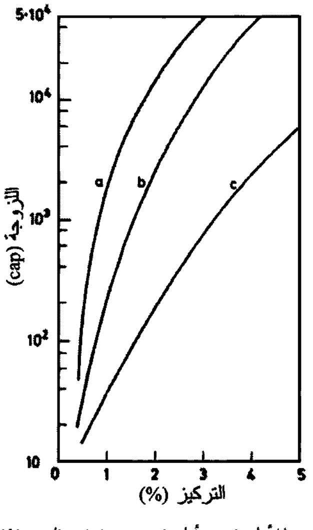
الألجينات هي بلمرات مشتركة خطية تتألف من الوحدات البنيوية التالية:

$$[\rightarrow 4)\text{-}\beta\text{-D-Man}p\text{A}(1\rightarrow 4)\text{-}\beta\text{-D-Man}p\text{A}(1\rightarrow]_n$$

$$[\rightarrow 4)\text{-}\alpha\text{-L-Gul}p\text{A}(1\rightarrow 4)\text{-}\alpha\text{-L-Gul}p\text{A}(1\rightarrow]_m$$

$$[\rightarrow 4)\text{-}\beta\text{-D-Man}p\text{A}(1\rightarrow 4)\text{-}\beta\text{-L-Gul}p\text{A}(1\rightarrow]_p \quad (137.4)$$

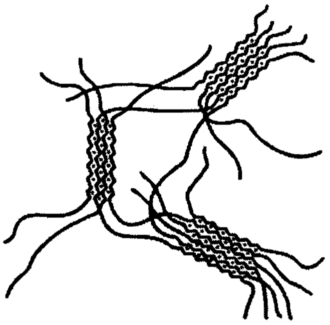
الأوزان الجزيئية للألجينات 32-200 كيلودالتون، يتوافق هذا مع درجة البلمرة 180-930. تبلغ قيم pK مجموعة الكربوكسيل ما بين 3.4-4.4. تعد الألجينات مواد ذوابة في الماء بأشكالها القلوي، أملاح المغنـــزيوم، والأمونيا أو الأمين. تتأثر لزوجة محاليل الألجينات بالوزن الجزيئي والأيون المقابل للملح. تكون اللزوجة منخفضة بغياب الكاتيونات ثنائية وثلاثية التكافؤ أو بوجود عامل مستخلب (Chelating agent) (خاصية "التدفق الطويل"). مع ذلك، مع ارتفاع مستويات الكاتيونات متعددة التكافؤ (على سبيل المثال، الكالسيوم) هناك ارتفاع موازٍ في اللزوجة ("التدفق القصير" Short flow). وهكذا، يمكن تعديل اللزوجة حسب الطلب. يمكن أن يؤدي التجميد والذوبان لمحلول ألجينات-Na المحتوي على أيونات Ca^{2+} إلى زيادة إضافية في اللزوجة. تظهر المنحنيات في (الشكل 17.4) التأثير على لزوجة التراكيز لمستحضرات الألجينات الثلاث: أنماط منخفضة، معتدلة، عالية اللزوجة. تُظهر هذه المعطيات أنه يمكن لمحلول 1%، اعتماداً على نوع الألجينات، أن يملك مجال لزوجة ما بين 20-2000 سنتـــي بواز. لا تتأثر اللزوجة في أوساط بمجال pH 4.5-10، وتزداد في أوساط pH أقل من 4.5، وتصل الحدود العظمى عند pH 3-3.5.



الشكل 17.4: لزوجة محاليل مائية للألجينات، ألجينات مع (*a*) عالية، (*b*) معتدلة، (*c*) منخفضة اللزوجة

تتشكل الهلامات، والألياف أو الأفلام (الأغشية) بإضافة Ca^{2+} أو الحموض إلى محاليل ألجينات-Na. يُحتاج إلى تفاعل بطيء لتشكيل هلامة منتظمة، يتحقق هذا بمزيج من ألجينات-Na، وفسفات الكالسيوم وغلوكونو-δ-لاكتون أو بمزيج من ألجينات-Na وسلفات الكالسيوم.

وتكون الهلامات اعتماداً على تركيز أيونات الكالسيوم إما قابلة للعكس حرارياً thermoreversible (عند تركيز منخفض) أو لا (عند تركيز عالي). يُظهر (الشكل 18.4) قسماً تخطيطياً لهلامة ألجينات الكالسيوم.



الشكل 18.4: تمثيل تخطيطي لهلام ألجينات الكلسيوم (روابط – متصالبة أو عرضية بشكل علبة البيض، قارن المعادلة 120.4؛ بحسب *Franz*، 1991)

3.2.4.4.4 المشتقات Derivatives

إن ألجينات بروبيلين غليكول مشتقاً ذا أهمية اقتصادية. يحصل على هذا الاستر بتفاعل أكسيد البروبيلين مع حمض الألجينيك المعدّل جزئياً. وهو منحل حتـــى pH 2 وبوجود أيونات Ca^{2+}. يشكل هلامة ناعمة، مرنة وأقل هشاشة وخالية من التساحب (انفصال السائل عن الهلام) Syneresis free.

4.2.4.4.4 الاستعمال Utilization

تعد الألجينات عامل مثخن فعّال ومثبت ويُشكل هلامة. وعند وجودها بمستوى ما بين 0.25-0.5% فإنها تحسن وتثبت قوام (اتساق أو درجة كثافة) حشوات كل من منتجات الخَبزْ (المخبوزات الكعك، الفطائر) ومرق توابل السلطات وشوكولا الحليب، وتحول دون تشكل بلورات ثلجية أكبر في البوظة أثناء التخزين.وعلاوة على ذلك، تستخدم الألجينات في منتجات الهلامة المتنوعة (الحلويات الباردة سريعة التحضير، هلامات الفاكهة، هلامات الحلوى، حلقات البصل والكافيار المقلّد). وكما يتم استعمالها لتثبيت عصائر الفواكه الطازجة ورغوة البيرة.

3.4.4.4 الكاراجينات Carrageenans

1.3.4.4.4 الحدوث، العزل Occurrence, Isolation

تنتج أعشاب البحر الأحمر (*Rhodophyceae*) نوعين من الغالاكتانات: الآغار وعديد السكاريد الشبيهه بالآغار، والمؤلفة من D– غالاكتوز وثمالات 6,3 L-galactose منقوص الماء وكارجينات وعديد السكريات المتعلقة بها المكونة من D–غالاكتوز و6,3- غالاكتوز منقوص الماء المضاف إليها جزئياً السلفات مثل 2، 6,4-سلفات أو 6,2-ثنائي سلفات. ترتبط ثمالات الغالاكتوز بصورة اختيارية بارتباطات 1←3 و1←4. تُعزّل الكاراجينات من أنواع أشنة *Chondrus* (*chondrus crispus*، أشنة إيرلندية)، *Eucheuma*، *Gigartina*، *Gloiopeltis* و*Iridaea* بالاستخلاص بالماء الساخن تحت ظروف قلوية خفيفة، متبوعاً بالتجفيف أو الفصل بالترسيب.

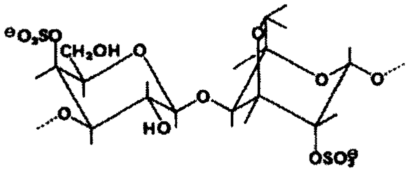
2.3.4.4.4 البنية، الخصائص Structure, Properties

الكاراجينات هي مزيج معقد من عديدات سكاريد مختلفة. ويمكن أن تُفصل بالترسيب التجزيئي بأيونات البوتاسيوم. ويجمع (الجدول 20.4) معطيات عن هذه الأجزاء ومقوماتها من عديد السكاريد. هناك جزءان أساسيان هما χ (جزء هلامي

الجدول 20.4: وحدة البناء الرئيسية للكاراجينات.

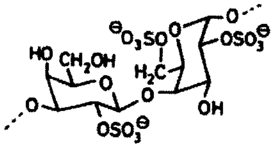
الكاراجينان	وحدة البناء الرئيسية لعديد السكاريد
ϰ-Carrageenan	D-Galactose-4-sulfate, 3,6-anhydro-D-galactose-2-sulfate
ϰ-Carrageenan	D-Galactose-4-sulfate, 3,6-anhydro-D-galactose
λ-Carrageenan	D-Galactose-2-sulfate, D-galactose-2,6-disulfate
μ-Carrageenan	D-Galactose-4-sulfate, D-galactose-6-sulfate, 3,6-anhydro-D-galactose
ν-Carrageenan	D-Galactose-4-sulfate, D-galactose-2,6-disulfate, 3,6-anhydro-D-galactose
Furcellaran	D-Galactose-D-galactose-2-sulfate, D-galactose-4-sulfate, D-galactose-6-sulfate, 3,6-anhydro-D-galactose

يتكون χ-كاراجينان من D-غالاكتوز، و3,6-منقوص الماء-D-غالاكتوز ورابطة استر مع السلفات بالنسب المولية 7:5:6. تكون ثمالات الغالاكتوز بصورة رئيسة مكبرتة /أو مسلفتة كلياً في الموقع 4، في حين ثمالات الغالاكتوز منقوص الماء يمكن أن تُسلْفَت في الموقع 2 أو تستبدل بـ α-D-غالاكتوز-6-سلفات أو -6,2-ثنائي سلفات. والمتوالية النموذجية لـ χ- (أو ι-) كاراجينان هي:



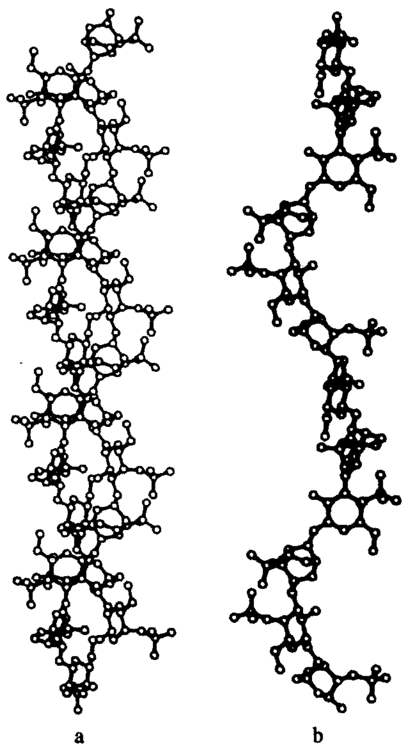
(138.4)

تفضل المتوالية تشكل حلزْ ذي طاقين (الشكل 19.4). يحتوي λ- كاراجينان كوحدة بناء رئيسة β-D-Gal*p*- (1→4)-α-D-Gal*p* (قارن المعادلة 139.4)، التـي ترتبط عبر رابط 3,1-غليكوزيدي إلى البلمر. يؤستر الموقع 6 لثمالة الغالاكتوز الثانية بحمض السلفوريك تقريباً بحدود 70% للموقع 2، لكلتا الثمالتين. يفضل محتوى السلفات الزائد تشكيل هيئة شكل الشريط المتعرج Zigzag, ribbon-shaped



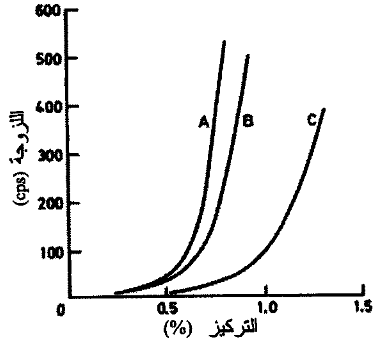
(139.4)

إن الأوزان الجزيئية لـ χ- وλ- كاراجينان هي 800-200 kdal. وتزداد الذوبانية في الماء بازدياد محتوى سلفات الكاراجينات وبتناقص محتوى ثمالات السكر منقوص الماء. وتعتمد لزوجة المحلول على نوع الكاراجينان، والوزن الجزيئي، ودرجة الحرارة، والأيونات الموجودة، وتركيز الكاراجينان.



الشكل 19.4: هيئة ι-كاراجينان، **a**: حلز مزدوج، **b**: ملف مفرد يُذكر لتوضيح الهيئة (بحسب *Rees*، 1977)

كما لوحظ في جميع الجزيئات الكبيرة مع الشحنات على طول السلسلة، زيادة اللزوجة بشكل كبير مع التركيز (الشكل 20.4). وتشكل محاليل χ-كاراجينان، بوجود الأمونيا، والبوتاسيوم، والروبيديوم أو السيزيوم هلامات قابلة للعكس حرارياً. ولا يحدث هذا مع أيونات الليثيوم والصوديوم.



الشكل 20.4: منحنيات اللزوجة لمحاليل الكاراجينات المائية: *C: Chondrus Cripus, A: Eucheuma Spinosum* نسبة A: B و C هي 2 :1، 40°م، 20دورة/دقيقة (بحسب *Whistler*، 1973)

يوحي هذا بقوة أن قابلية تصلب الهلام تعتمد بشكل كبير على نصف قطر الأيون المقابل المميّة. يكون الأخير بحدود 0.23 نانومتر من أجل مجموعة الكاتيونات السابقة، في حين شوارد الليثيوم المميَّه (0.34nm) والصوديوم المميه (0.28nm) تتجاوز الحد. إن فعل الكاتيونات هو تصور ترتيب منـــزلق (Zipper) بين القطع المرصوفة لسلفات البلمر الخطي، مع نصف القطر الأيونـــي للكاتيونات المنخفض المربوط بين ثمالات السلفات المتناوبة. كما يمكن أن تعود قابلية تشكل الهلام على الأرجح إلى

آلية تعتمد على تشكل بُنــى حلز مزدوج جزئي بين السلاسل المختلفة. كلما كَبُرَ امتداد تشكل حلز مزدوج داخل الجزيء، وبالتالي قوة الهلامة، كلما ازداد انتظام تتالي السلسلة. وإن كل استبدال لثمالة 6,3-منقوص الماء-غالاكتوز بثمالة أخرى، على سبيل المثال، غالاكتوز-6-سلفات، يُحد من الالتواء في الحلز، وبالتالي، تناقص في قوة الهلام. تتأثر أيضاً هيئة الحلزون بموقع مجموعات السلفات. يكون التأثير أكثر وضوحاً مع السلفات عند الموقع-6 أكثر من وجوده في الموقع-2 أو -4. لهذا السبب، تعتمد قوة هلام χ-كاراجينان على محتوى مجموعات السلفات المؤسترة في الموقع-6 في المقاوم الأول.

ينتج عن إضافة كاروبين Carubin، الذي هو غير مُهلم بحد ذاته، إلى χ-كاراجينان هلامات أكثر صلابة وأكثر مرونة وتملك ميلاً أقل تجاه انفصال السائل Synaeresis. يحمي كاروبين وبوضوح من تكدس حلزّات χ-كاراجينان.

يمكن أن تُزال مجموعة السلفات -6 بتسخين الكاراجينات مع القلوي، معطية ثمالات 6,3-منقوص الماء غالاكتوز. ينتج عن عملية الحذف هذه زيادة كبيرة في قوة الهلام. تُخثر الكاراجينات وعديد السكاريدات الحمضية الأخرى البروتينات عندما يكون pH المحلول أخفض من نقاط التعادل الكهربائية للبروتينات. يمكن أن يستفاد من هذه الخاصية لتفريق مزائج البروتين.

3.3.4.4.4 الاستعمال Utilization

يعتمد استعمال الكاراجينان في تصنيع الأغذية على قابلية البلمر للتهلم، وزيادة لزوجة المحلول وتثبيت المستحلبات والمبعثرات المختلفة. يحمي مقدارٌ قليلٌ مثل 0.03% في شوكولا الحليب من انفصال قطيرات الدسم وتثبت مُستَعْلَق الكاكاو (جسيمات الكاكاو)، وتمنع الكاراجينات من التساحب في الجبنة الطازجة وتحسن من خصائص العجينة، وتسمح بدمج أكبر كمية من مسحوق الحليب في الخَبزْ. تستعمل خاصية التهلم بوجود ملح K^+ في الحلويات ومعلبات اللحم. يتحسن أيضاً تركيب (بنية) ليف البروتين بمنع تَفَلُّ (ترسيب) البروتين في الحليب المكثف بالكاراجينان الذي، مثل κ-كازين، يمنع تخثر بروتين الحليب بأيونات الكالسيوم. تستخدم أيضاً الكاراجينات في تثبيت البوظة وترويق الشرابات الصافية.

4.4.4.4 فورسلاران Furcellaran

1.4.4.4.4 الحدوث، العزل Occurrence, Isolation

يُنتج الفورسلاران (آغار الدنمارك) من أعشاب البحر الحمراء (طحالب *Furcellaria fastigiata*). بدأ الإنتاج في عام 1943 عندما تم قطع أوروبا من موردي الآغار. يفصلُ بعد المعالجة المسبقة بالقلوي للطحالب، عديدُ السكاريد باستخدام الماء الساخن. تكثف بعدئذ الخلاصة تحت (الفراغ) الخلاء وتوزع بمحلول 1-1.5% KCl. تُكثف خيوط الهلامة المفصولة أيضاً بالتجميد، يُزال الماء الفائض بالتنبيذ أو الضغط، وأخيراً، يُجفف عديد السكاريد. المنتج هو ملح -K ويحتوي إضافة إلى ذلك KCl المُحتجز بنسبة 8-15%.

2.4.4.4.4 البنية، الخصائص Structure, Properties

يتألف الفورسلاران من D-غالاكتوز (46-53%)، و6,3-منقوص الماء-D-غالاكتوز (30-33%) وأقسام مسلفتة من كلا السكرين (16-20%).

إن بنية الفورسلاران شبيهة ببنية χ-كاراجينان. والاختلاف الرئيس هو أن χ-كاراجينان يملك استر سلفات واحد لكل ثمالتــي سكر، في حين الفورسلاران يملك استر سلفات واحد لكل ثلاث أو أربع ثمالات سكر. سلفات السكر التــي تم تحديدها هي: D-غالاكتوز-2-سلفات، -4-سلفات، -6- سلفات و6,3-منقوص الماء -D-غالاكتوز-2-سلفات. ولا يمكن استبعاد

تفرع سلسلة عديد السكاريد. يشكل الفورسلاران هلامات مائية قابلة للعكس حرارياً بآلية تشمل تشكل حلزْ مزدوج، بصورة مشابهة لـــ χ-كاراجينان.

تتأثر قابلية التهلم بدرجة بلمرة عديد السكاريد، وكمية 6,3-منقوص الماء-D-غالاكتوز، وبأنصاف أقطار الكاتيونات الموجودة. تشكل K^+، NH^+، Rb^+ وCs^+ هلامات قوية وثابتة جداً. تملك Ca^{2+} تأثيراً أقل، في حين تمنع Na^+ تشكل الهلام. تؤثر إضافة السكر في بنية الهلام، التـــي تتحول من الهشة إلى بنية أكثر مرونة.

3.4.4.4.4 الاستعمال Utilization

يعطي الفورسلاران مع الحليب، هلامات جيدة ولذلك يستخدم كمضاف غذائي إلى حلويات البودينغ. وهو مناسب أيضاً لحشوات الكعكة ولصنع غطاء من سكر وزبدة وحليب (أو المثلجات). يتهلم بسرعة بوجود السَكاروز ويحتفظ بثباتية جيدة، ضد الحموض المستعملة في الأغذية. يملك الفورسلاران ميزة أكثر من البكتين في المربيات إذ أنه يؤدي إلى تشكل هلام ثابت عند تركيز سكر حتـــى أقل من 50-60%. والكمية المطلوبة من عديد السكاريد هي 0.2-0.5%، اعتماداً على محتوى المربـــى من السكر وقوة الهلامة المطلوبة. يمزج محلول مائي مبرد من 2-3% فورسلاران إلى روبة الفواكه والسكر المطبوخة والساخنة، للحفاظ على أخفض درجة من الحلمهة.

يستعمل أيضاً الفورسلاران في منتجات اللحوم المصنعة، مثل عجينة اللحم القابل للانتشار وحشوات الفطائر. وهو يسهل ترسيب البروتين أثناء تخمير البيرة وبالتالي يحسن الصفاء النهائي للبيرة.

5.4.4.4 الصمغ العربـــي Arabic Gum

1.5.4.4.4 الحدوث، العزل Occurrence, Isolation

الصمغ العربـــي هو مفرز (نَضْحة شجرية tree exudate) لشجرة السنط مختلفة الأنواع، في المقام الأول *سنط السنغال* *Acacia Senegal*، ويتم الحصول عليه نتيجة إصابة لحاء الشجرة، يُجمع كقُطيرات مجففة بالهواء ذات أقطار من 2-7 سم. يبلغ معدل العائد السنوي لكل شجرة 0.9-2.0كغ. ويعد السودان المُنتج الرئيس، مع 50-60,000 طن/سنوياً، يليه عدة بلدان أفريقية أخرى. وقد عُرِف الصمغ العربـــي في مصر القديمة بـــ «كامي Kami»، مادة دبقة (سريعة الالتصاق) للدهانات المصطبغة.

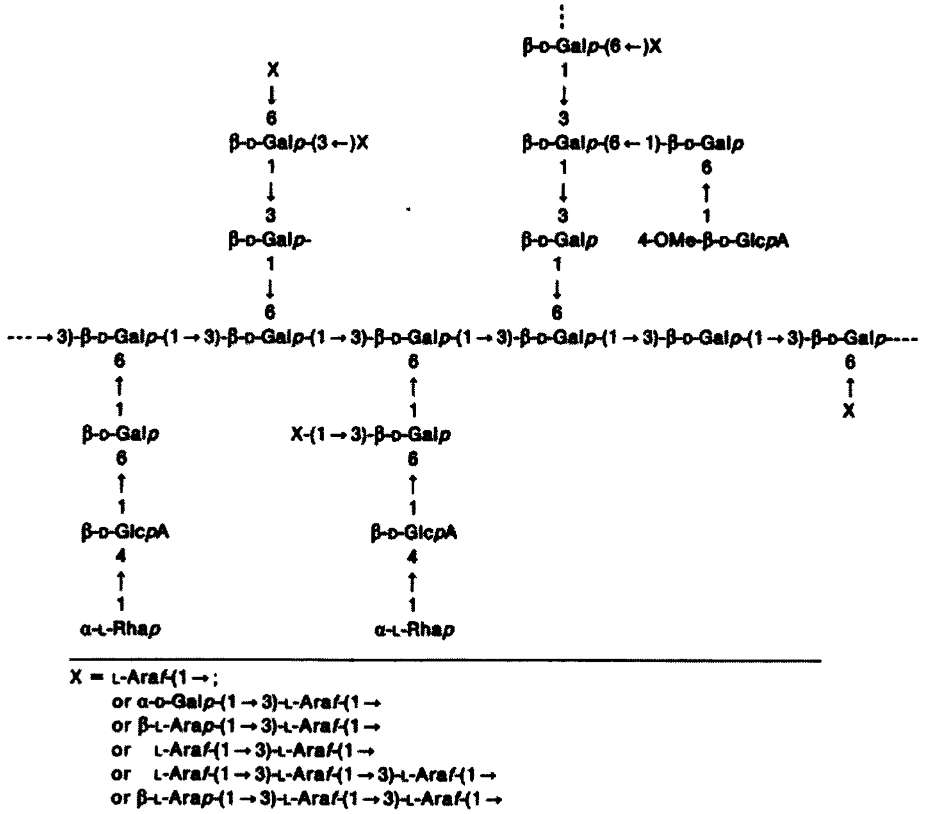
2.5.4.4.4 البنية، الخصائص Structure, Properties

الصمغ العربـــي هو مزيج قريب من عديد السكاريدات إلى حد بعيد، وبمتوسط مجال الوزن الجزيئي من 260-1160 كيلودالتون. الوحدات البنيوية الرئيسية، مع النسب المولية لنضح *سنط السنغال A* المُعطى في أقواس، هي L-أرابينوز (3.5)، L-رامنوز (1.1)، D-غالاكتوز (2.9) وحمض D-الغلوكورونيك (1.6). يعتمد تفاوت النسب على أنواع السنط. ويملك الصمغ العربـــي سلسلة مركزية رئيسة مبنية من ثمالات β-D-غالاكتوبيرانوزيل المرتبطة بروابط 1←3، تحمل جزئياً أطراف سلاسل متصلة في الموقع 6 (قارن المعادلة 140.4).

يوجد الصمغ العربـــي كملح متعادل أو كملح حمضي ضعيف. والأيونات المقابلة counter ions هي Ca^{2+}، Mg^{2+} وK^+. تُنتجُ الذوبانيةُ في HCl (0.1مول/ل) والترسيبُ اللاحق بالايثانول الحمض الحر. يبدي الصمغ العربـــي خصائص مستحلبة وخصائص تشكل الفلم (الغشاء) ملحوظة، التـــي لا تحدث بسبب بنيته فقط، بل بمزج بسيط (تقريباً 2%) من البروتين أيضاً. يُعتقد أن تَكْونَ ثمالاتُ السيرين والتريونين لهذا البروتين مرتبطة تساهمياً إلى الكربوهيدرات.

تكون فعالية التوتر السطحي للصمغ العربـــي منخفضة مقارنة بتلك للبروتينات، يجب أن تكون نسبة الصمغ العربـــي إلى الزيت المستخدم في المستحضرات تقريباً 1:1. في المقابل، تستخدم نسبة بروتين زيت حوالي 10:1 في المستحلب المثبت ببروتينات الحليب.

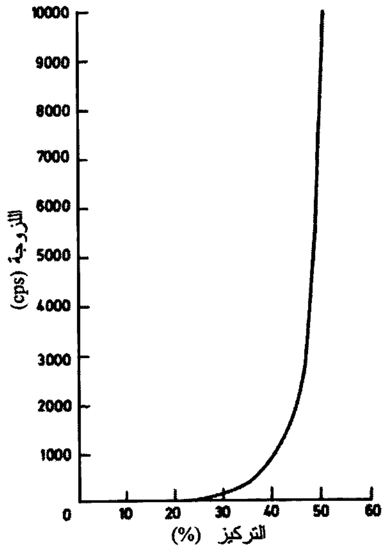
الصمغ العربـــي ذواب جداً في الماء ويمكن أن تُحضر محاليل حتـــى 50% صمغاً. وتبدأ لزوجة المحلول بالازدياد بحدة فقط في المحاليل المرتفعة (الشكل 21.4). لا تشبه هذه الخاصية تلك في العديد من عديد السكاريدات الأخرى، التـــي تعطي محاليل عالية اللزوجة حتـــى في التراكيز المنخفضة (جدول 21.4).



(140.4)

الجدول 21.4: اللزوجة (mPas) لعديد السكاريدات في محاليل مائية المتأثر بالتركيز 25°م.

التركيز %	الصمغ العربي	الكثيراء	كاراجينان	ألجينات الصوديوم	ميثيل سلولوز	دقيق حبة الخرنوب	صمغ الغواران
1		54	57	214	39	59	3025
2		906	397	3760	512	1114	25,060
3		10,605	4411	29,400	3850	8260	111,150
4		44,275	25,356		12,750	39,660	302,500
5	7	111,000	51,425		67,575	121,000	510,000
6		183,500					
10	17						
20	41						
30	200						
40	936						
50	4163						



الشكل 21.4: منحنـــي اللزوجة لمحلول الصمغ العربـــي المائي (بحسب *Whistler*، 1973) (255°م، مقياس لزوجة بروكفيلد).

3.5.4.4.4 الاستعمال Utilization

يستخدم الصمغ العربـــي كمستحلب أو مثبت، مثلاً، في منتجات الخَبزْ. يؤخر تبلور السكر وانفصال الدسم في منتجات الحلويات ويؤخر تشكل بلورات ثلج كبيرة في البوظة أو المثلجات، ويمكن أن يستخدم كمثبت رغوة في الشرابات. يطبق الصمغ العربـــي أيضاً كمثبت نكهة في إنتاج مركزات الرائحة المُمَحفَظة encapsulated والمسحوقة. وعلى سبيل المثال، تستحلب الزيوت العصرية بمحلول الصمغ العربـــي ومن ثم تجفف بالرذاذ. في هذه الطريقة، يشكّل عديدُ السكاريد غشاءً يحيطُ قُطيرَةَ الزيت، الذي يحمي بعدئذ الزيت ضد التأكسد والتغيرات الأخرى.

6.4.4.4 صمغ غاتـــي Gum Ghatti

1.6.4.4.4 الحدوث Occurrence

إن صمغ غاتـــي هو مفرز من شجرة *Anogeissus Latifolia* الموجودة في الهند وسيلان.

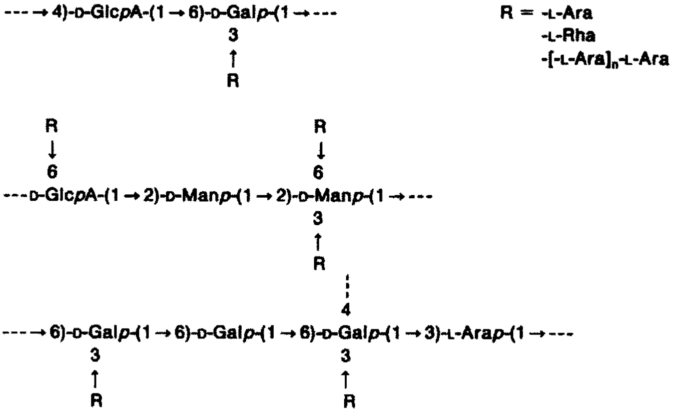
2.6.4.4.4 البنية، الخصائص Structure, Properties

يتكون الحجرُ الأساسُ من L-أرابينوز، D-غالاكتوز، D-مانوز، D-زايلوز وحمض D-غلوكورونيك. وقد تم الكشف أيضاً عن L- رامنوز. تُؤَستل السكريات جزئياً (5.5% مجموعات أستيل اعتماداً على الوزن الجاف)، وقد تم الكشف عن ثلاثة عناصر مميزة بنيوية (قارن المعادلة 141.4). يوجد عديد السكاريد الحمضي هذا على شكل ملح Mg/Ca. ويكون صمغ غاتـــي ذواباً في الماء حتـــى الدرجة تقريباً 90%، وقابل للتشتت. وبالرغم من أنه يشكل محاليل أكثر لزوجة من الصمغ العربـــي، إلا أنه أقل ذوبانية.

3.6.4.4.4 الاستعمال Utilization

يمكن أن يستخدم صمغ غاتـــي، مثل الصمغ العربـــي، كعامل مثبت للمعلقات والمستحلبات.

4 Carbohydrates



(141.4)

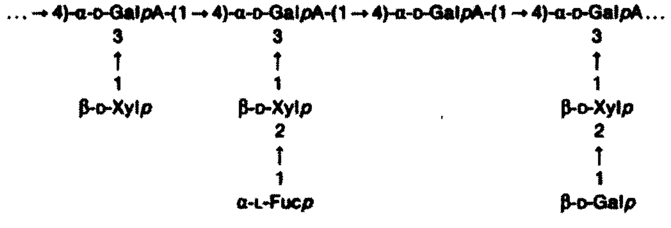
7.4.4.4 صمغ الكُثيراء Gum Tragacanth

1.7.4.4.4 الحدوث Occurrence

إن صمغ الكثيراء هو مفرز نباتـــي يُجمع من أنواع شجيرات *Astragalus* التـــي تنمو في الشرق الأوسط (إيران، سوريا، تركيا).

2.7.4.4.4 البنية، الخصائص Structure, Properties

يتألف صمغ الكُثيراء من جزء منحل بالماء، يدعى بحمض التراغاكانثيك، ومن مكون قابل للانتفاخ غير ذواب، هو باسورين bassorin. يحتوي حمض تراغاكانثيك 43% حمض D-غالاكتورونيك، و40% D-زايلوز، و10% L-فوكوز و4% D-غالاكتوز. ومثل البكتين، فإنه يتألف من سلسلة حمض عديد الغالاكتورونيك رئيسة والتـــي تحمل سلاسل جانبية مكونة من ثمالات السكر (المعادلة 142.4).



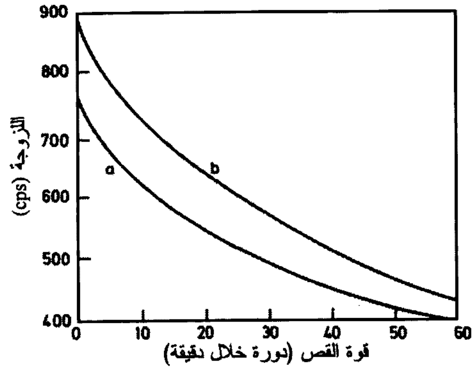
(142.4)

يتألف الباسورين من 75% L-أرابينوز، 12% D-غالاكتوز، 3% استرميثيل حمض D-غالاكتورونيك وL-رامنوز.

وزنه الجزيئي بحدود 840 kdal. الجزيئات متطاولة بدرجة كبيرة (450 × 1.9 nm) في المحاليل المائية وهي مسؤولة عن اللزوجة العالية للمحلول (جدول 21.4)، كما هو مبين في (الشكل 22.4). تعتمد اللزوجة بدرجة كبيرة على معدل القص.

3.7.4.4.4 الاستعمال Utilization

يستعمل صمغ الكثيراء كعامل مُثخن وكمثبت في مرق توابل السلطات (0.4-1.2%) وفي الحشوات icingin baked goods والتغطية بالسكر في البضائع المخبوزة. ويوفر القوام الناعم عند إضافته بنسبة 50% للآيس كريم.



الشكل 22.4: تأثير معدل القص على محاليل مائية للكثيراء، **a**: رقاقة من الكثيراء، 1%، **b**: كثيراء، شكل الشريط، 5%
(بحسب *Whistler*، 1973)

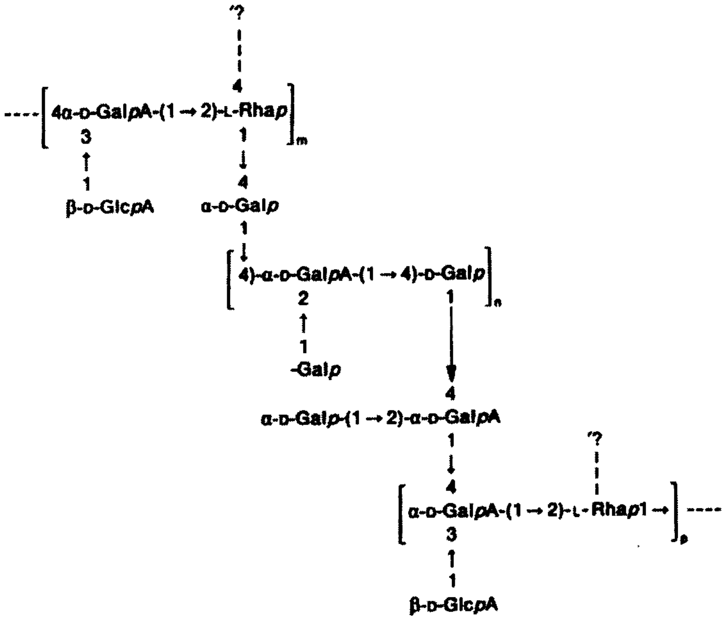
8.4.4.4 صمغ الكارايا Karaya Gum

1.8.4.4.4 الحدوث Occurrence

صمغ الكارايا، ويدعى أيضاً صمغ الكثيراء الهندي، هو مفرز شجرة هندية لنوع *Sterculia ureus* وأنواع *Sterculia* أخرى. [S.U إسطرقولية الفصيلة البرازية].

2.8.4.4.4 البنية، الخصائص Structure, Properties

يعد كل من D-غالاكتوز، L-رامنوز، حمض D-غالاكتورونيك، وحمض L-الغلوكورونيك الحجر الأساس. تكون السكريات مؤسترة جزئياً (13% مجموعات الأستيل اعتماداً على الوزن الجاف). يتألف الجزيء من ثلاث سلاسل رئيسة هي بلمرات من وحدات ثنائي سكاريد مختلفة (قارن المعادلة 143.4). تحمل السلاسل الرئيسة سلاسل جانبية وتكون أيضاً مرتبطة تكافؤياً عبر السلاسل الجانبية.



(143.4)

يكون عديد السكاريد هذا غير ذواب في الماء ومقاوم للإنزيمات والأحياء الدقيقة نتيجة للروابط العرضية القوية. ومع ذلك، فإنه ينتفخ بشكل كبير حتـــى في الماء البارد. تملك المُستَعْلَقات درجة تماسك كالعجين في التراكيز الأكثر من 3%.

3.8.4.4.4 الاستعمال Utilization

يستعمل صمغ كارايا كعامل رابط للماء (الجبنة الطرية)، عامل رابط (منتجات اللحم مثل اللحم المحفوظ والنقانق) مثبت رغوة البروتين (البيرة، الكريما المخفوقة، الحلويات)، وكعامل مثخن (الحساء، الصلصات، مرق توابل السلطة، المايونيز، الكتشب)، ويزيد من ثباتية تجميد — إزالة الثلج عن المنتجات، يمنع تساحب الهلامات ويعطي القوام.

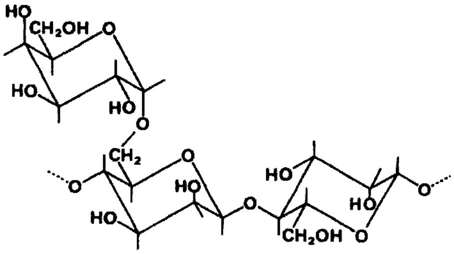
9.4.4.4 صمغ الغواران Guaran Gum

1.9.4.4.4 الحدوث، العزل Occurrence, Isolation

يُحصل على دقيق الغوار من سويداء بذور النباتات البقولية *Cyamopsis tetragonoloba*. حيث يُزال غلاف البذرة ويُستَبعد البُرْعم (السن). بالإضافة إلى عديد السكاريد الغواران، يحتوي دقيق الغوار 10-15% رطوبة، 5-6% بروتين، 2.5% ليف خام، و0.5-0.8% رماد. يُحصد النبات من أجل علف الماشية في الهند، الباكستان والولايات المتحدة (تكساس).

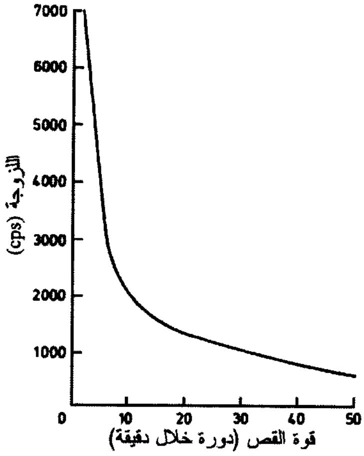
2.9.4.4.4 البنية، الخصائص Structure, Properties

يتألف صمغ الغواران من سلسلة وحدات β-D-مانوبير انوزيل متصلة بارتباطات 1 ← 4. تملكُ كلّ ثانـــي ثمالة سلسلة جانبية، هي ثُمالة D-غالاكتوبيرانوزيل تلك المرتبطة إلى السلسلة الرئيسية بارتباط α(1→6) (قارن المعادلة 126.4).



(144.4)

يشكل صمغ الغواران محاليل عالية اللزوجة (الجدول 21.4)، ولزوجة هذه المحاليل معتمدة على معدل سرعة القص (الشكل 23.4).



الشكل 23.4: لزوجة محلول مائي 1% للغوار عند 25°م مقابل سرعة القص (دورة خلال دقيقة) مقياس اللزوجة Haake rotovisco (بحسب *Whistler*، 1973).

3.9.4.4.4 الاستعمال Utilization

يستعمل صمغ الغواران كعامل مُثَخن ومثبت في مرق توابل السلطات والمثلجات (آيس كريم) (حدود التطبيق 0.3%). يستخدم بالإضافة إلى الصناعة الغذائية، على نطاق واسع في صناعة الورق، ومستحضرات التجميل، وفي الصناعات الدوائية.

10.4.4.4 صمغ حبة الخرنوب Locust Bean Gum

1.10.4.4.4 الحدوث، العزل Occurrence, Isolation

تُعد حبة الخرنوب (حبة الخرّوب؛ خبز القديس جون) من النباتات دائمة الخضرة، تُزرع في منطقة البحر المتوسط منذ العصور القديمة. جراب (غلاف) البذرة طويل، صالح للأكل، يستخدم أيضاً كعلف للحيوانات. كانت تُدْعَى البذور الجافة: Carat قيراط، من قِبَل العرب واستخدمت كوحدة وزن (تقريباً 200 ملغ). حتـــى اليوم، يستخدم القيراط كوحدة وزن للحجارة الثمينة والماس واللؤلؤ، وكمقياس لنقاوة الذهب (1 قيراط = 24/1 جزء من الذهب النقي). تتألف بذور حبة الخرنوب من 30-33% قشرة الغلاف، 23-25% برعم، و42-46% سويداء. تُطحن البذور وتُفصل السويداء وتستعمل مثل دقيق الغوار الموصوف بالأعلى. يحتوي الدقيق التجاري 88% غالاكتومانوغليكان، و5% عديد سكاريد أخرى، 6% بروتين و1% رماد.

2.10.4.4.4 البنية، الخصائص Structure, Properties

يشبه عديد السكاريد الرئيسي في حبة الخرنوب ذلك الموجود في صمغ الغواران: سلسلة خطية من وحدات -D-βمانوبيرانوزيل المرتبطة 1 ← 4، مع ثمالات α-D-غالاكتوبيرانوزيل 1 ← 6 المتصلة كسلاسل جانبية. تكون النسبة مانوز/غالاكتوز هي 3 إلى 6؛ وهذا يشير إلى أنه، بدلاً من كل ثمالة مانوز الثانية، كما في صمغ الغواران، تُستبدل كل رابع أو خامس في الموقع C-6 فقط بجزيء غالاكتوز.

الوزن الجزيئي لـــ غالاكتومانان هو قريب من 310 كيلودالتون. توافق خصائصه فيزيائية تلك في صمغ الغوار، عدا أن لزوجة المحلول ليست مرتفعة كما في صمغ الغوار (قارن الجدول 21.4).

3.10.4.4.4 الاستعمال Utilization

يستعمل دقيق حبة الخرنوب كعامل مثخن، رابط ومثبت في اللحم المعلب، ومرق توابل السلطات، والصلصات، والجبنة الطرية والآيس كريم. كما أنه يُحسن قدرة ربط الماء للعجينة وخصوصاً عند استعمال دقيق منخفض محتوى الغلوتين.

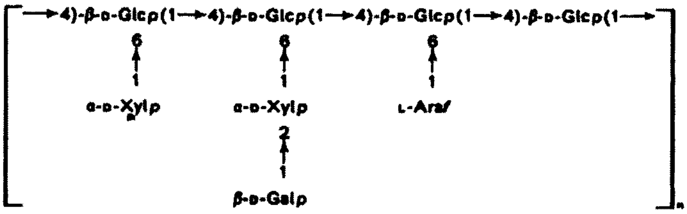
11.4.4.4 دقيق التمر هندي Tamarind Flour

1.11.4.4.4 الحدوث، العزل Occurrence, Isolation

يعد التمر هندي أحد أهم وأكثر الأشجار المزروعة على نطاق واسع في الهند (*التمر هندي*، تاريخ الهند). تحتوي قرونه البُنية على بذور غنية بعديد السكاريد الذي يُستخلص بسرعة بالماء الساخن وبعد التجفيف، يُستعاد بشكله المسحوق.

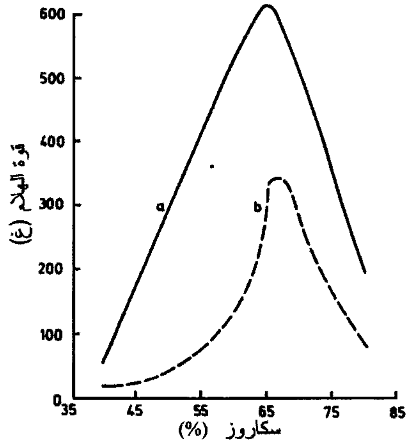
2.11.4.4.4 البنية، الخصائص Structure, Properties

يتألف عديد السكاريد من D-غالاكتوز (1)، D-زايلوز (2)، وD-غلوكوز (3) مع النسب المولية الخاصة المعطاة بين قوسين. يوجد أيضاً L-أرابينوز. تُوضح البنية المقترحة في المعادلة 145.4.



(145.4)

يشكل عديد السكاريد هلامة ثابتة في مجال واسع من الـ pH. ويُحتاج إلى كمية سكر أقل للحصول على قوة الهلامة المرغوبة مما هي عليه في هلامات البكتين (الشكل 24.4). تُبدي الهلامات ظاهرة تساحب منخفضة فقط.



الشكل 24.4: قوة الهلام (a) تمر الهندي و(b) بكتين من ثمار الليمون مقابل تركيز السَّكاروز (بحسب *Whistler*، 1973).

3.11.4.4.4 الاستعمال Utilization

يعد عديد سكاريد بذرة التمر هندي بديل مناسب للبكتين في تصنيع المربيات والهلامات. يمكن أن يُستعمل كعامل مثخن ومثبت في إنتاج البوظة والمايونيز.

12.4.4.4 أرابينو غالاكتان من الصنوبر Arabinogalactan from Larch

1.12.4.4.4 الحدوث، العزل Occurrence, Isolation

تحوي الأخشاب ذات الصلة بالصنوبرية (أنواع Larix؛ تشبه الصنوبر، لكن تساقطت أوراقه الشبيهة بالإبر/الإبرية)، على أرابينو غالاكتان الذواب في الماء بنسبة 5-35% من الوزن الجاف للخشب. يمكن أن يُعزل من رقاقات الخشب بطريقة الاستخلاص بالتيار المعاكس، باستخدام الماء أو الحموض الممددة. تُجفف عادة الخلاصة بعدئذٍ بالمجففات الأسطوانية.

2.12.4.4.4 البنية، الخصائص Structure, Properties

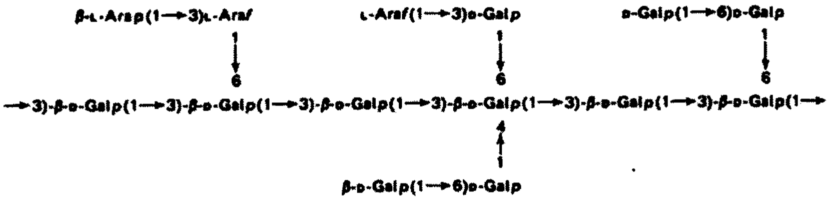
يتألف عديد السكاريد من سلسلة مستقيمة من وحدات β-D-غالاكتوبيرانوزيل المتصلة بروابط 1 → 3، وجزئياً، تملك سلاسل جانبية لثمالات الغالاكتوز والأرابينوز المرتبطة بالموقع 4 و6. البنية المقترحة مُعطاة في (المعادلة 146.4).

عموماً، يكون عديد السكاريد متشعباً بدرجة كبيرة، والوزن الجزيئي 50-70 kdal. والجزيء قريب من الشكل الكروي، لذلك تسلك محاليله المائية سلوك مشابه للسوائل النيوتونية. وتكون اللزوجة منخفضة بشكل استثنائي. عند درجة الحرارة

20°م، تبلغ لزوجة محلول 10% القيمة 1.74 cps ، ولزوجة محلول 30% تبلغ القيمة 7.8 cps عند 4 pH أو القيمة 8.15 cps عند 11 pH، ومحلول 40% لزوجته 23.5 cps. تظهر هذه المعطيات أن اللزوجة عملياً لا تتأثر بقيمة الـــ pH. يكتسب المحلول قوام عجينة سميكة فقط بتراكيز تتجاوز 60%.

3.12.4.4.4 الاستعمال Utilization

يستعمل أرابينوغالاكتان بسبب ذوبانيته الجيدة ولزوجته المنخفضة، كَمُستَحْلِب ومثبت، وكمادة حاملة في الزيوت العطرية، وفي مستحضرات الرائحة والمحليات.



(146.4)

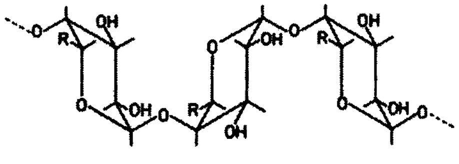
13.4.4.4 البكتين Pectin

1.13.4.4.4 الحدوث، العزل Occurrence, Isolation

يتوزع البكتين على نطاق واسع في النباتات، ويُنتج تجارياً من قشور فاكهة الحمضيات ومن ثفل التفاح (بقايا السحق والضغط). ويشكل 20-40% من محتوى المادة الجافة في قشور الحمضيات و10-20% في ثفل التفاح، يُنجز الاستخلاص عند pH 1.5-3 وعند درجة الحرارة 60-100°م. يتم التحكم بالعملية بعناية لتجنب حلمهة الروابط الغليكوزيدية والاسترية. تُركَز الخلاصة إلى منتج بكتين سائل أو تُجَفَف بالرذاذ أو بالمجففات الاسطوانية إلى منتج مسحوق. يُحصل على المحضرات النقية بترسيب البكتين مع أيونات التـــي تشكل أملاح بكتين غير ذواب (مثلاً Al^{3+})، تُتبع بالغسل بكحول مُحَمّض لإزالة الأيونات المضافة، أو بالترسيب الكحولي باستعمال ايزوبروبانول وايثانول.

2.13.4.4.4 البنية، الخصائص Structure, Properties

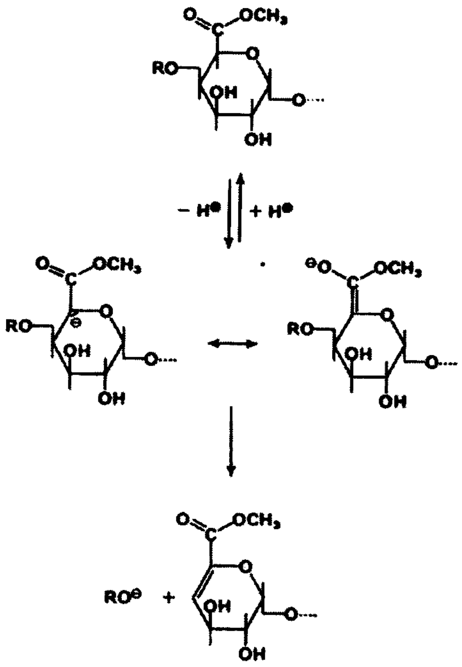
البكتين هو مزيج عديد سكاريد مع بنية معقدة تحتوي على الأقل 65% حمض الغالاكتورونيك (GalA)، وتشارك ثلاثة عناصر بنيوية في تركيب جزيء البكتين: غالاكتورونان متجانس (قارن المعادلة 147.4) يتألف من ارتباط (1 → 4) -α-D) GalA)، غالاكتورونان مع سلاسل جانبية مختلفة الترتيب (الكتل البنائية: أبيوز، فوكوز، أرابينوز، زايلوز)، ورامنوغالاكتورونان مع أساس (عمود فقري) يتألف من وحدات ثنائي سكاريد [→4)-α-D-GalA-(1→2)-α-L-Rah-(1→] مع ثمالات رامينوزمرتبطة بسلاسل أرابينان وغالاكتان.



(147.4) R: COO⊖, COOCH₃

تؤستر ثمالات GalA في البكتينات وبدرجات متفاوته بالميثانول، في حين يمكن أن تؤستر مجموعات-HO في الموقع-2 و-3

بدرجة منخفضة /بمدى منخفض. تبلغ ثباتية البكتين أعلى قيمة عند pH 4-3. وتتحلمه الرابطة الغليكوزيدية في الأوساط الحمضية الأعلى. وينقسم كِلا الارتباطين الإستيري والغلوكوزيدي في الوسط القلوي وبنفس الدرجة، ينقسم الأخير بتفاعل حذف (قارن المعادلة 148.4).



(148.4)

يحدث تفاعل الحذف بسرعة أكبر مع وحدات حمض غالاكتورونيك التـي تملك مجموعة كربوكسيل مؤسترة، حيث تكون ذرة-H في الموقع C-5 أكثر حمضية من الثمالات الممتلكة مجموعات كربوكسيل حرة.

يشكل البكتين عند pH بحدود 3، وبوجود أيونات Ca^{2+} أيضاً في أوساط pH أعلى، هلامة قابلة للعكس حرارياً. تتناسب قابلية تشكل الهلامة، تحت الشروط المماثلة، تناسباً طردياً مع الوزن الجزيئي وتناسباً عكسياً مع درجة الأسترة. من أجل تشكيل الهلامة، تتطلب البكتينات منخفضة الإستر قيم pH منخفضة جداً و/أو أيونات الكالسيوم، لكنها تتهلم بوجود محتوى سكر منخفض نسبياً. تتطلب البكتينات مرتفعة الإستر كميات متزايدة من السكر مع ارتفاع درجة الأسترة. يكون زمن تشكل الهلام للبكتينات عالية الإستر أطول من زمن منتجات البكتين ذات درجة الأسترة المنخفضة (جدول 22.4).

وبصرف النظر عن درجة الأسترة، يتأثر أيضاً تشكل الهلام بتوزع مجموعات الاستر في جزيء البكتين.

الجدول 22.4: زمن تهلم البكتينات مع درجات مختلفة من الأسترة

نوع البكتين	درجة الأسترة %	زمن التهلم (ثا)[a]
تهلم سريع	75-72	70-20
عادي	71-68	135-100
تهلم بطيء	66-62	250-180

[a] الاختلاف بين الزمن عندما تكتمل جميع المتطلبات الأساسية لتهلم والزمن الفعلي لتشكل الهلامة

3.13.4.4.4 الاستعمال Utilization

بما أن البكتين يمكن أن يشكل هلامة، فإنه يستخدم وبشكل واسع في إنتاج المربيات والهلام. الشروط المعيارية لتشكيل

هلام ثابت هي، على سبيل المثال، محتوى بكتين <1 %، سَكاروز 58-75% و pH 3.5-2.8. ويستعمل بكتين منخفض الإستر في المنتجات منخفضة السكر بوجود أيونات Ca^{2+}، ويستعمل أيضاً البكتين في مشروبات الحليب الحامض، اللبن الرائب yoghurt والمثلجات.

14.4.4.4 النشا Starch

1.14.4.4.4 الحدوث، العزل Occurrence, Isolation

يتوزع النشا على نطاق واسع في مختلف أعضاء النبات كمخزن للسكريات. وكمكون للعديد من الأطعمة، ويعد أهم مصدر للسكريات في تغذية الإنسان، إضافة إلى ذلك، للنشا ومشتقاته أهمية صناعية، على سبيل المثال، في صناعة الورق والنسيج.

يعزل النشا بصورة رئيسة من المصادر المدرجة في (الجدول 23.4) وقد شكّل النشا المحصول عليه من الذرة، والبطاطا، والكسَّافة والقمح في شكليه الطبيعي والمعدل نسبة 99% من المحصول العالمي في عام 1980. تتوفر أيضاً بعض النشويات الأخرى (أنواع النشا الأخرى) تجارياً. في الآونة الأخيرة، أصبحت النشويات التـــي تم الحصول عليها من البقوليات (البازلاء، العدس) أكثر أهمية بسبب امتلاكها خصائص تجعلها بديلاً مناسباً للنشويات المعدلة كيميائياً في سلسلة من المنتجات.

تملك النشويات من الأصول المختلفة خصائص مميزة مستقلة تعود إلى شكل، حجم، التوزع الحجمي، التكوين (التركيب)، بلّورية (شفافية) الحبيبات. ولا تزال الروابط الموجودة غير مفهومة تماماً على الأساس الجزيئي.

الجدول 23.4: المواد الخام للنشا

المادة الخام	إنتاج النشا 1980[a]
المواد الخام ذات أهمية صناعية	
الذرة	77
الذرة الشمعية Waxy corn	
البطاطا	10
الكسَّافه	8
القمح	4
الرز	
الرز الشمعي	
مواد خام أخرى	
ساغو النخيل	Kouzu
البطاطا الحلوة	كستناء الماء
عَرْعَروط	القنا الصالحة للأكل
ذرة نيغرو	فول مونغو
جذر اللوتس	
نبات القُلقاس	العدس

[a] % من الإنتاج العالمي

في بعض الحالات، مثلاً، درنات البطاطا، توجد حبيبات النشا حرة، مترسبة في فراغات الخلية، وبالتالي يكون عزلها بسيطاً نسبياً. تتفتت مادة النبات، وتجرف حبيبات النشا بالماء، تُثفل بعدئذ من «حليب النشا» المعلق وتُجفف. في حالات أخرى، مثل الحبوب، يُطمر النشا في مادة نسج بروتين السويداء، وبالتالي يصبح عزل الحبيبة عملية أكثر صعوبة. لذلك تتطلب طريقة التيار العكسي مع الماء عند الدرجة 50°م مدة 36-38 ساعة لتطرية الذرة (مرحلة المعالجة بالنقع). يحتوي ماء النقع 0.2% SO_2

من أجل قلقلة مادة نسج البروتين، وبالتالي تسريع تحرير الحبيبة وازدياد مردود النشا. ثم تتحطم حبة الذرة. يملك الجنين بسبب ارتفاع محتوى الزيت فيه كثافة منخفضة ويفصل بسهولة بالتعويم. إنه مصدر عزل زيت الذرة (قارن 4.2.2.3.14). يُفصل بعدئذ البروتين والنشا بطريقة الإعصار الحلزونـــي السائل hydrocyclones. يعتمد الفصل على اختلاف الكثافة (نشا > بروتين). يسوق البروتين المنتج الثانوي كطعام (كغذاء) للحيوان أو يستخدم لإنتاج حُلامة البروتين (للتوابل) يغسل النشا الناتج (المستَعاد) ويجفف.

في حالة دقيق القمح، تُصنع أولاً العجينة، يُجرف منها مُستَعلق النشا الخام. بعد فصل جسيمات الليف من هذا المستعلق، يُجزأ النشا بالتنبيذ. إضافة للنشا الأولي النقي نسبياً، يتم الحصول على (حبيبات نشا ثانوية أدق) نشا ثانوي مُحَبب أدق يحتوي بنتوزانات. ثم يُجفف بعدئذ النشا ويُصنف أيضاً. تعمل البقية، الغلوتين (قارن 5.1.15)، مثلاً، كمادة خام في إنتاج توابل الطعام (قارن 5.3.7.13) وفي عزل حمض الغلوتاميك. إذا جُفف بلطف، فإنه يحتفظ بجودة الخَبْزِ ويستخدم كمحسن للدقيق. في حالة الشيلم (نبات الجاودار)، تُعاق عملية عزل النشا بالمحتوى العالي نسبياً من عوامل الانتفاخ. يتوفر في الأسواق النشا المعزول من درنات مختلف النباتات في البلدان الاستوائية تحت أسماء متنوعة (مثلاً، القنا، نشا المرنْطة maranta، نشا التاكا tacca). الساغو (نشا النخيل) هو المنتج الذي يحصل عليه من لب نخيل الساغو.

النشا هو مزيج من اثنين من الغلوكان وأميلوز وأميلوبكتين (قارن 3.14.4.4.4 و4.14.4.4.4).

يحتوي أغلب النشويات 20-30% أميلوز (جدول 24.4). قد تم تطوير أصناف (مستنبتات) ذرة جديدة (نشا الذرة) التـــي تحوي 50-80% أميلوز. يمكن أن يُعْزَل الأميلوز من النشا، مثلاً، ببلورة النشا المبعثر، عادة بوجود أملاح ($MgSO_4$) أو بالترسيب بمركبات عضوية قطبية (كحولات، مثل n-البوتانول، أو حموض دسمة منخفضة، مثل حمض الكابريليك أو الكابريك)، التـــي تشكل معقداً مع الأميلوز مما يعزز عملية ترسيبه.

تحتوي حبيبات النشا الطبيعية (النظامية) 70-80% أميلوبكتين، في حين تحتوي بعض مستنبتات الذرة ونبات الدُّخْن (millet)، يشار إليها بالذرة الشمعي أو الدُّخْن الشمعي، ما يقرب 100% أميلوبكتين.

2.14.4.4.4 بنية وخصائص حبيبات النشا Structure and Properties of Starch Granules

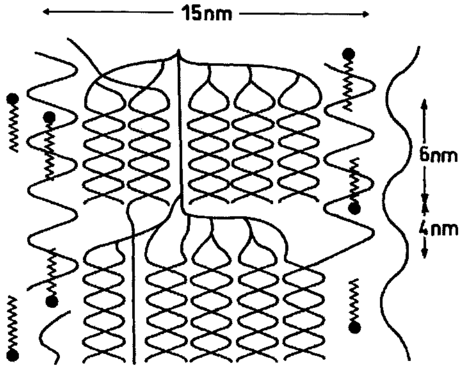
تتشكل حبيبات النشا في بانيات النشا amyloplasts، وتكون هذه الحبيبات بسيطة أو مركبة وتتألف من طبقات متراكزة أو مبتعدة عن المركز متباينة الكثافة. وتملك حجوماً متفاوتة (2-150 μm)، كذلك التوزع الحجمي، والشكل (جدول 24.4). تحتوي إضافة إلى الأميلوز وأميلوبكتين كميات صغيرة من البروتينات والشحوم. تُفحص باستخدام طرق فيزيائية مختلفة. تتضمن المجهر الضوئي، ومُشتت الضوء صغير الزاوية Small-angle light scattering، والمجهر الإلكترونـــي، وانعراج الأشعة السينية، ومُشتت نترون صغير الزاوية ومُشتت الأشعة السينية صغير الزاوية. بناءً على تجارب انعراج الأشعة السينية، يمكن أن يقال إن حبيبات النشا تملك خاصة نصف بلورية Semicrystalline. التـــي تشير إلى درجة عالية من توجه جزيئات الغلوكان. تُعد تقريباً 70% من كتلة حبيبات النشا غير متبلورة وتقريباً 30% منها بلورية (جدول 24.4). تحتوي المناطق غير المتبلورة الكمية الرئيسة من الأميلوز، لكنها تحتوي أيضاً جزءاً من أميلوبكتين. تتألف المناطق البلورية في المقام الأول من الأميلوبكتين. على الرغم من أن هذه النتيجة كانت مفاجئة في البداية بسبب البنية المتشعبة للأميلوبكتين (قارن 4.14.4.4.4)، استنتجت من حقيقة أن بإمكان الأميلوز أن يُذاب من الحبيبة بدون تخرب الخاصة البلورية وأن النشويات الخالية من الأميلوز، مثل نشا الذرة الشمعي، هي نصف بلورية. وتعتمد درجة التبلور على محتوى الماء، وتكون 24% في نشا البطاطا المجفف بالهواء (19.8% من الماء)، و29-35% للمنتج المبلل (45-55% من الماء)، وفقط 17% من أجل النشا المجفف بـــ P_2O_5 والمعاد تميهه بعدئذ.

الجدول 24.4: شكل، تركيب وخصائص حبيبات نشا مختلفة

المصدر	الشكل[a]	القطر (μm)	البلورية (%)	درجة حرارة التجلتن (°C)	الانتفاخ عند 95°م[b]	Amylose النسبة المئوية (%)[c]	Amylose درجة البلمرة	Amylopectin ثابت ربط اليود[d]	Amylopectin درجة البلمرة[e]
الحبوب									
القمح	l,p	2–38	36	53–65	21	22–28	2100	0.21	19–20
الشيلم	l	12–40		57–70		28		0.74	26
الشعير	l	2–5		56–62		22–29	1850		26
الذرة	p	5–25		62–70	24	28	940	0.91	25–26
نشاء الذرة			20–25	67–87		52–80	1300	0.11	23
الذرة الشمعية	p		39	63–72	64	0–1			20–22
الشوفان		5–15		56–62		27	1300		20
الرز	p	3–8	38	61–78	19	14–32		0.59	
الرز الشمعي				55–65	56	1			
الدخن	p,s	4–12		} 69–75[g]	}22[g]				
السرغوم	p,s	4–24				21–34			
السرغوم الشمعي				68–74	49				
البقوليات									
فاصولياء الحصان	s,o	17–31		64–67		32–34	1800	1.03	23
البازلاء الناعمة	n(si)	5–10		}57–70[h]		33–35	1300	1.66	26
البازلاء المجعدة	n(c)	30–40				63–75	1100	0.91	27
جذور ودرنات البطاطا									
البطاطا	e	15–100	25	58–66		23	3200	0.58	24
الكشّافة	semi-s,s	5–35	38[f]	52–64		17		1.06	

[a] l= عدسي، p = عديد السطوح، S = كروي، O = بيضوي، n = شكل الكلية، el = أهليلي، Si = بسيط، C = مركب.
[b] وزن النشا المنتفخ، بالاعتماد على وزنه الجاف، مع الأخذ بعين الاعتبار فقدان عديد السكاريدات الذواب.
[c] اعتماداً على مجموع الأميلوز وأميلوبكتين.
[d] مع يود/100 مع نشا.
[e] درجة الانشطار للبلمرة، حُددت بتدرك الفروع بـــ Pullulanase أو ايزوأميلاز.
[f] تابيوكه
[g] الدّخن
[h] البازلاء

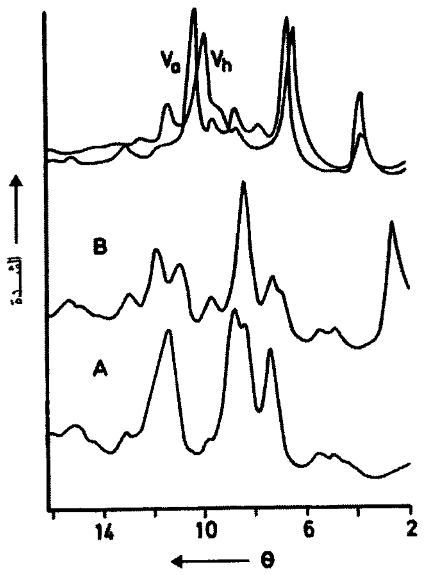
وبناءً على النتائج التـي تم الحصول عليها من مختلف الطرق الفيزيائية، فإن النموذج المبين في (الشكل 25.4) هو قيد المناقشة بالنسبة للمناطق البلورية لحبيبة النشا. فهو يحتوي حلزّات مزدوجة من الأميلوبكتين (قارن 4.14.4.4.4)، وحلزّات مزدوجة مختلطة أميلوز/أميلوبكتين، حلزّات V (خمس حلزّات) من الأميلوز مع شحم مطوّق enclosed lipid (قارن 3.14.4.4.4)، وأميلوز حر وشحم حر.



الشكل 25.4 : نموذج المنطقة البلورية في حبيبة النشا (بحسب *Galliard*, 1987). حلزّ مزدوج أميلوبكتين ، حلزّ مزدوج مختلط من أميلوز وأميلوبكتين ، حلزّ-V من الأميلوز وشحم مطوّق ، شحم حر ، أميلوز حر

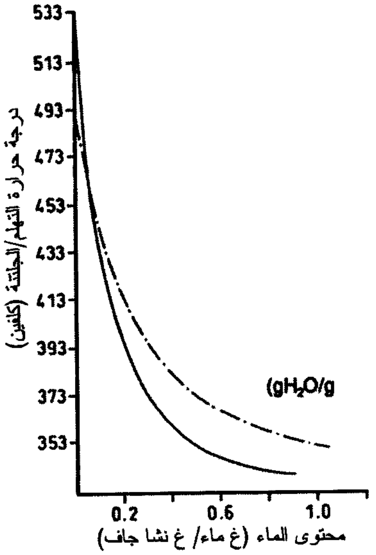
بالاستعانة بالتمثيل البيانـي لانعراج الأشعة السينية، يمكن أن تُقسم النشويات الطبيعية (الواطنة) إلى الأنماط A، B وC. وشكل إضافي، يدعى النمط V يوجد في الحبيبات المنتفخة (الشكل 26.4)، في حين النمطين A وB هما تعديلات من البلورة الحقيقية والنمط C هو شكل مختلط. يوجد النمط-A بصورة كبيرة في نشويات الحبوب، والنمط-B في البطاطا، ونشا الذرة وفي النشويات الرُجُوعية (النشا المقاوم، قارن 3.16.4.4.4). لا يُشاهد النمط-C فقط في مزائج نشويات الذرة والبطاطا، بل يوجد أيضاً في نشويات البقول المختلفة.

تنتفخ حبيبات النشا المجففة بالهواء عندما تُعلق في الماء البارد مع ازدياد في قطرها بحدود 30-40%، وإذا سُخن هذا المستعلق، تحدث تغيرات غير قابلة للعكس ابتداءً من درجة حرارة محددة، التـي تميز كل نمط من النشا (50-70°م، قارن الجدول 24.4)، وتدعى درجة حرارة الجلتنة. تمتص حبيبات النشا 20-40 غ ماء/غ نشا، وتزداد لزوجة المستعلق بحدّة، وفي الوقت نفسه، ينتشر قسم من الأميلوز خارج الحبيبة ويدخل في المحلول، وأخيراً تنفجر الحبيبة. في المرحلة الأولى للجلتنة، تنصهر بلورات النشا وتشكل شبكة بلمر. تتحطم هذه الشبكة عند درجات حرارة أعلى (تقريباً 100°م)، منتجة الأميلوز وأميلوبكتين في المحلول. ففي الجلتنة، ينتشر أولاً الماء داخل الحبيبة، ومن ثم تنصهر المناطق البلورية بمساعدة التميّه، وأخيراً، بسبب الانتفاخ يتكون المحلول عن طريق انتشار إضافي للماء. في هذه العملية، تتمزق الجسور الهيدروجينية بين سلاسل الغلوكوز في البلورات أولاً، وربما بعض تلك الجسور في المناطق غير المتبلورة كذلك. من المحتمل أن يُيسّر انتفاخ المناطق غير المتبلورة ذوبانية الأميلوز من البلورات، التـي تكون بذلك غير مستقرة، كما هي الحال مع التسخين في الماء، يحدث نفس الفعل عندما يُعلق النشا في مذيبات أخرى، مثلاً، الأمونيا السائلة، وثنائي ميثيل سلفوكسيد، أو تتضرر ميكانيكياً، مثلاً، بالطحن الجاف.



الشكل 26.4: التمثيل البيانـــي لانعراج الأشعة السينية للنشويات: نمط-A (الحبوب)، نمط-B (البقول) ونمط-V (النشا المنتفخ)، V_a: خال من الماء، V_h: المميه) (بحسب *Galliard*, 1987).

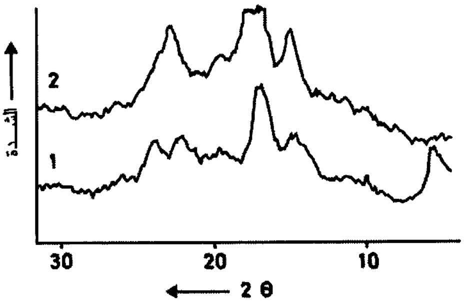
لا يعتمد مساق الجلتنة فقط على المنشأ النباتـــي للنشا ودرجة الحرارة المستعملة، بل يعتمد أيضاً على محتوى المُستعلق من الماء (الشكل 27.4). وبالتالي، يخضع النشا المجفف مع 1-3% من الماء فقط إلى تغيرات مهملة (طفيفة) حتـــى تصل درجة الحرارة إلى 180°م، في حين يتجلتن النشا مع 60% من الماء كلياً عند درجات حرارة تصل إلى 70°م.



الشكل 27.4: درجة حرارة الجلتنة للنشويات مختلفة التميه (ـــ نشا البطاطا، -.- نشا القمح، حُددت بالتحليل الحراري التمايزي (التفريقي)، قياس الكالوري التمايزي والانكسار المزدوج) (بحسب *Galliard*، 1987)

إذا احتُفظ بمستعلق النشا المائي لبعض الوقت عند درجات حرارة تحت درجة حرارة التجلتن، تحدث عملية تُعرف بالتقسية tempering، تزداد فيها درجة حرارة الجلتنة بصورة واضحة بسبب إعادة تنظيم بنية الحبيبة. ينتج عن معالجة النشا عند محتوى

ماء منخفض ودرجات حرارة أعلى ثباتية البلورات، وبالتالي، انخفاض في سعة الانتفاخ. يظهرُ (الشكل 28.4) التغير الناتج في طيف انعراج الأشعة السينية من النمط B إلى النمط A، باستعمال نشا البطاطا كمثال على ذلك.



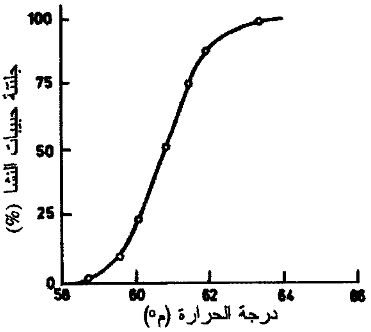
الشكل 28.4: التمثيل البيانـــي لانعراج الأشعة السينية لنشا البطاطا (1) قبل و(2) بعد المعالجة الحرارية (102°م مدة 16 ساعة) ومحتوى الماء 40%، يتوافق نموذج النشا الطبيعي (الواطن) (18% ماء) مع النمط -B [يتوافق نموذج النشا المعالج] (24.2% ماء) مع النمط -A (بحسب *Galliard*, 1987)

يمكن أن تتفاوت التغيرات في الخصائص الفيزيائية نتيجة طرق المعالجة من هذا النمط، إلى حد بعيد، بالاعتماد على المنشأ النباتـــي لهذه النشويات. يوضح هذا في (الجدول 25.4) من أجل نشا البطاطا والقمح. وفي التسخين الرطب، تتناقص سعة الانتفاخ لكلا النوعين، على الرغم من اختلاف الدرجة. من جهة أخرى، هنالك تناقص في الذوبانية فقط في نشا البطاطا، في حين ازدادت بوضوح ذوبانية نشا القمح. قُدّم تفسير لشرح هذه النتائج وهو أنه يتحول الأميلوز غير المتبلور في نشا البطاطا إلى حالة منتظمة أقل ذوبانية، في حين يتغير الأميلوز الموجود في نشا الحبوب جزئياً في شكل حلزّات مع شحم محصور، إلى حالة قابلة للارتشاح بصورة أكثر سهولة.

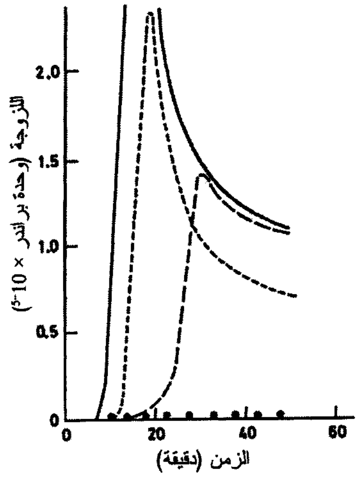
الجدول 25.4: الخصائص الفيزيائية/الكيميائية للنشويات قبل (1)، بعد (2) المعالجة الحرارية في الحالة الرطبة (T = 100°م، t = 16 ساعة، H_2O = 27%)

الخاصية	نشا القمح		نشا البطاطا	
	1	2	1	2
درجة حرارة بدء الجلتنة م°	56.5	61	60	60.5
درجة حرارة نهاية الجلتنة م°	62	74	68	79
سعة الانتفاخ عند 80م° (نسبة)	7.15	5.94	62.30	19.05
الذوبانية عند الدرجة 80م° (%)	2.59	5.93	31.00	10.10
سعة ربط الماء (%)	89.1	182.6	102.00	108.7
سرعة التأثر الإنزيمي (% الذوبانية)	0.44	48.55	0.57	40.35

يُعرضُ منحنـــي جلتنة نشا البطاطا في (الشكل 29.4). وقد حُدّد عدد حبيبات النشا المجلتنة بالفحص المجهري، وهناك طريقة أخرى لمراقبة الجلتنة كتابع لدرجة الحرارة هي قياس لزوجة مُستعلق النشا. تظهر منحنيات اللزوجة في (الشكل 30.4) أن – على النحو المذكور أعلاه – تزايد اللزوجة في البدء يعود لانتفاخ حبيبة النشا. ويترافق التلاشي اللاحق للحبيبة المنتفخة بتناقص في اللزوجة. يتفاوت بشدة شكل المنحنـــي للنشويات المختلفة.



الشكل 29.4: منحنـــي جلتنة نشا البطاطا (بحسب *Banks* و*Muir*, 1980)

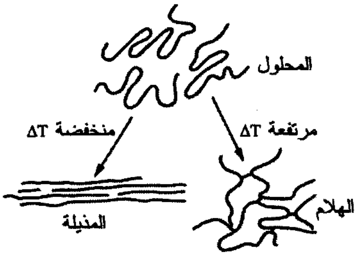


الشكل 30.4: خصائص جلتنة نشويات مختلفة (بحسب *Banks* و*Muir*, 1980) مخطط لزوجة النشا Brabender. 40 غ نشا/460 مل، برمجة درجة الحرارة: يبدأ عند 50°م. يُسخن حتـــى 95°م بسرعة 1.5°م/دقيقة. يبقى عند 95°م مدة 30 دقيقة ــ نشا البطاطا، --- نشا الذرة الشمعي، ــ ــ نشا الذرة الطبيعي (العادي) و ● ● ● نشا الذرة amylomaize.

يُظهرُ نشا البطاطا قيمة عظمى عالية جداً (~ 4000 وحدة *Brabender*)، تُتبع بتناقص حاد. يبدي نشا الذرة الشمعي سلوكاً مشابهاً، ما عدا القيمة العظمى ليست مرتفعة بنفس الدرجة. وتبقى القيمة العظمى في نشا الذرة الطبيعي (العادي) أخفض، لكن الانخفاض اللاحق يكون ضئيلاً (طفيفاً)، أي أن الحبيبات أكثر ثباتاً. لا ينتفخ نشا الذرة تحت هذه الشروط، على الرغم من أن 35% من الأميلوز يدخل إلى المحلول. تزداد عموماً لزوجة عجينة النشا عند التبريد السريع مع الخلط، في حين تتشكل هلامة النشا عند التبريد السريع بدون خلط.

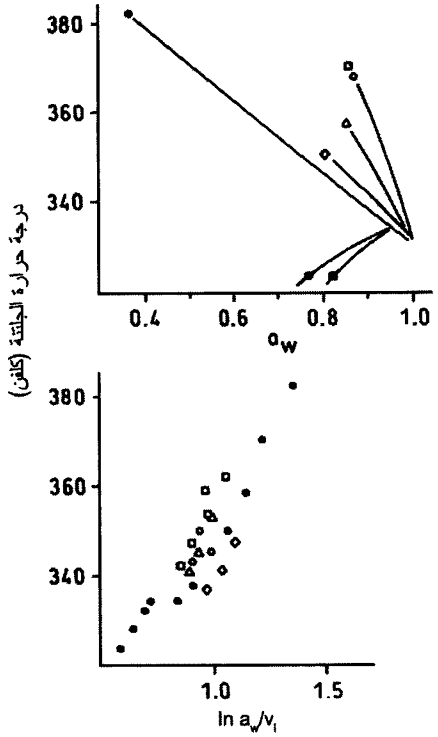
تميل هلامات الأميلوز إلى الرجوع، يدل هذا المصطلح على التحول الكبير اللاعكوس من الحالة الذوابة أو الحالة المنتفخة بشكل كبير إلى الحالة غير الذوابة، المنكمشة، ذات بلورية مكروية (دقيقة البلورة) (الشكل 31.4). يمكن الوصول إلى هذه الحالة أيضاً بصورة مباشرة بالتبريد البطيء لعجينة النشا. يتعزز الميل تجاه الحالة الرجوعية عند درجات الحرارة المنخفضة، خصوصاً قرب 0°م، وقيم pH المعتدلة، والتراكيز المرتفعة، وبغياب عوامل السطح الفعال. وتعتمد على الوزن الجزيئي وأيضاً على نوع النشا، مثلاً، تزداد في السلسلة بطاطا < ذرة < قمح. ترتبط التحولات الموصوفة من الحالات البدئية - مُعوزة الماء بشكل كبير عبر الحالات المنتفخة أو المحاليل إلى الحالات الأكثر أو أقل انكماشاً - بتغير التآثرات بين الغلوكانات والتغيرات الهيئية. في الوقت الحاضر، لا يمكن وصف هذه التغيرات بشكل كامل بسبب اعتمادها الكبير على الشروط في كل حالة، مثلاً،

حتـــى بحضور مركبات منخفضة الوزن الجزيئي.



الشكل 31.4: سلوك جزيئات الأميلوز أثناء التبريد في المحلول المائي المُركز

من المعروف أنه تُزداد درجة حرارة الجلتنة بمركبات متعددة الهيدروكسي (غليسيرول، سكر) وتُنقص بالأملاح (NaCl و$CaCl_2$)، كما هو مذكور في (الشكل 32.4، الأعلى) كتابع لفعالية الماء، التـــي تنقصُ بالمواد المذابة (a_w، قارن 1.3.0). وبصرف النظر عن فعالية ماء المذيب، إذا كان كسره الحجمي (V_1)، الذي يتغير بالترتيب العكسي للكسر الحجمي للمُذاب، يؤخذ بعين الاعتبار وإذا رُسمت درجة حرارة الجلتنة مقابل $\ln a_w/V_1$، بدلاً من a_w، فإن فعل المواد المذابة المختلفة يتوحدّ (الشكل 32.4، الأسفل). السبب هو أن مركبات متعددة الهيدروكسي تسبب تغيراً كبيراً في v_e وتغيراً صغيراً في a_w، في حين يرتبط تغير صغير في V_e بالتغيير الكبير في a_w في حالة الأملاح.



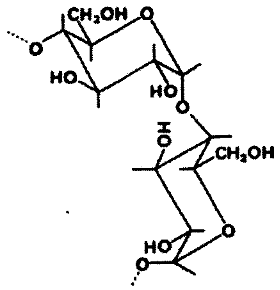
الشكل 32.4: درجة حرارة جلتنة نشا البطاطا كتابع لفعالية الماء a_w (*الأعلى*) واللوغارتم الطبيعي كأصل قسمة الفعالية a_w إلى الكسر الحجمي V_1 للماء (*الأسفل*)؛ • غليسرول، ○ مالتوز، □ سكاروز، Δ غلوكوز، ◊ أرابينوز، ⊗ NaC_l، ⊠ $CaCl_2$ (بحسب *Galliard*, 1987)

تؤثر الشحوم أيضاً في خصائص النشا، مثل الحموض الأمينية الحرة، أحادي الغليسيريدات أو استرات الحموض الدسمة

لهيدروكسي الحموض، تشكّلُ الشحوم مركبات مشتملة مع أميلوز (قارن 3.14.4.4.4). مثل ثنائي أو ثلاثي الغليسيريدات، فإنها أيضاً تنقص سعة الانتفاخ والذوبانية بتثبيط انتشار الماء. لذلك تملك إزالة الشحم وأيضاً إضافة الشحم من الأهمية كطرق تعديل فيزيائية للنشويات على حد سواء.

3.14.4.4.4 بنية وخصائص الأميلوز Structure and Properties of Amylose

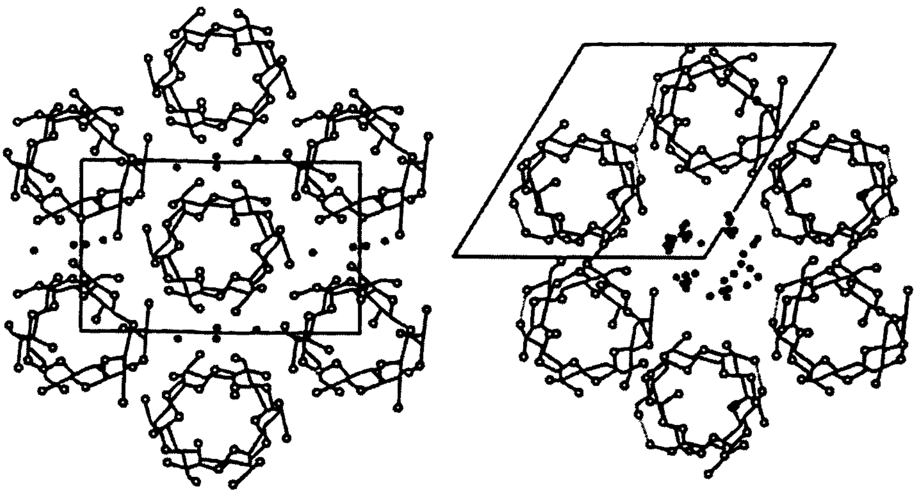
الأميلوز هو سلسلة بلمر لثمالات α-D-غلوكوبيرانوزيل المرتبطة 1 ← 4:



(149.4)

يُحصل على الحلمهة الإنزيمية للسلسلة بـــ α-أميلاز، وβ-أميلاز وغلوكوأميلاز. لا يُدرِّك β-الأميلاز الجزيء كلياً إلى مالتوز في أغلب الأحيان، حيث يوجد تفرع منخفض جداً على طول السلسلة مع ارتباطات α (1 ← 6). الحجم الجزيئي للأميلوز مُتغيِّر. تمتد درجة البلمرة في نشا القمح بين 500 و6000، في حين يمكن أن ترتفع في البطاطا حتـــى 4500. يتوافق هذا مع الوزن الجزيئي من 150-170 kdal. ساعدت تجارب انعراج الأشعة السينية على ألياف الأميلوز الموجّهة على إمكانية تعيين أنماط النشا المشار إليها مسبقاً لتحدد العناصر الجزيئية النبيوية. يحصل على الألياف الموجهة من النمط-A بقطع وشد أغشية رقيقة من أسيتيل أميلوز عند 150°م، وإزالة الأستلة في قلوي كحولي، وتكييفه عند 80% رطوبة هواء نسبية وعند الدرجة 85°م. يُحصل على الألياف من النمط-B بأسلوب موافق بتكييف مواد مُزالة الاسيتيل عند درجة حرارة الغرفة مدة ثلاثة أيام عند 80% ولمدة ثلاثة أيام أخرى عند 100% رطوبة هواء نسبية، تتبع بمعالجة تالية بالماء عند 90°م مدة 1 ساعة. إن نماذج الانعراج التـــي يحصل عليها مع الألياف الموجهة هذه تتوافق مع تلك للنمطين A وB المحددة بمساحيق النشا الواطن، وتسمح بتطور النماذج البنيوية.

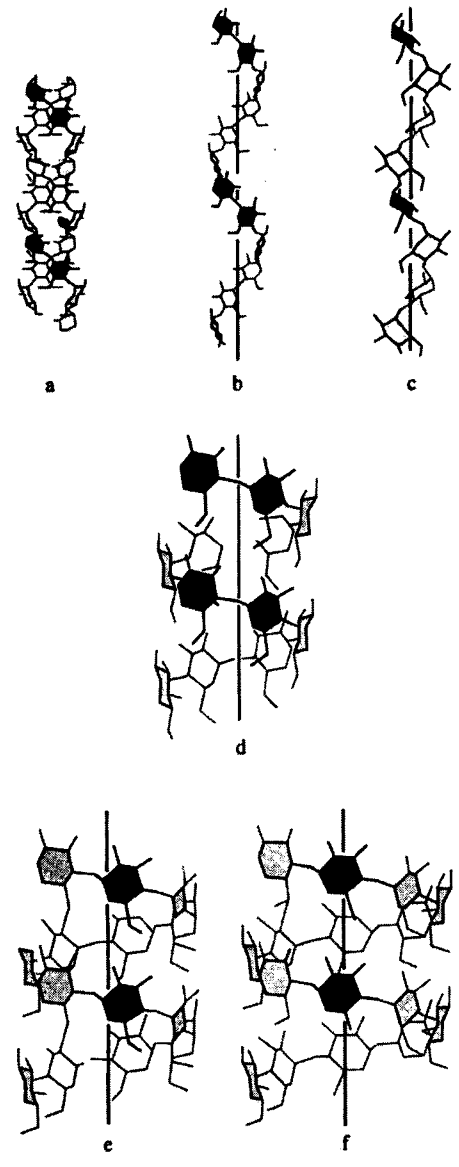
إن العناصر البنيوية من النمط-B هي حلزّات مزدوجة يسارية (الشكل 34.4a)، التـــي كدست بترتيب متوازٍ (الشكل 33.4). يبلغ الدور الواحد للحلزّ المزدوج 2.1 nm طولاً، الذي يتوافق مع 6 ثمالات غلوكوز. أي، ثلاث ثمالات من كل سلسلة غلوكان. تثبت الجسور الهيدروجينية بين جزيئات الأميلوز الحلزّ المزدوج. تُملأ القناة المركزية المحاطة بستة حلزّات مزدوجة مملوءة بالماء (36 H_2O/وحدة خلية). إن النمط A شبيه جداً بالنمط B. إلا أن القناة المركزية المنشغلة (الـــمُحتلة) بحلزّ مزدوج آخر، تجعل الرزم أكثر قرباً. في هذا النمط، تُدخل ثمان جزيئات فقط من الماء لكل وحدة خلية بين الحلزّات المزدوجة. يُحصل على التحوّل من النمط B إلى النمط A بالتسخين الرطب الذي قد تم وصفه مسبقاً (2.14.4.4.4، الشكل 28.4). من الصعب تقديم الترتيب عكسي التوازي المفروض للحلزّات المزدوجة إلى خط (ترتيب خطي) مع متطلبات الاصطناع (التخليق) البيولوجي، حيث يمكن أن يُتوقع الترتيب الموازي. من الممكن أن لا تستبعد المعطيات التجريبية الراهنة مثل هذا الترتيب.



الشكل 33.4: وحدة الخلايا وترتيب الحلزّات المزدوجة (*مقطع عرضي*) في الأميلوز-A (*يسار*) وأميلوز-B (*يمين*) (بحسب *Galliard* 1987)

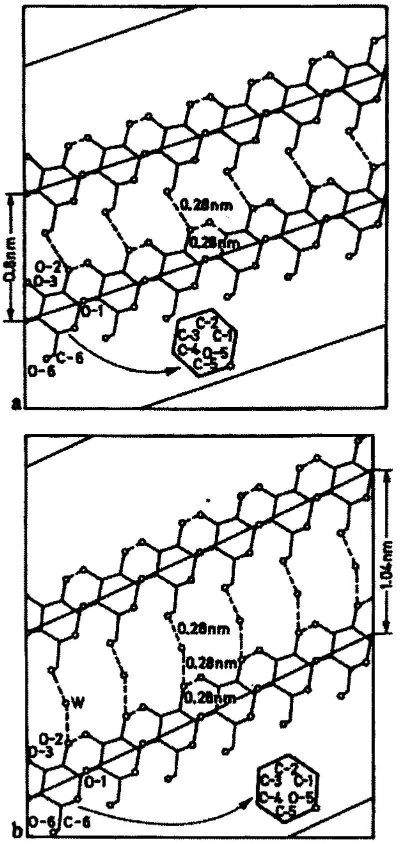
يمكن أن يتغير الحلزّ المزدوج المشار إليه في الأعلى والمبين في (الشكل 34.4) اعتماداً على الشروط، إلى هيئات حلزّية أخرى.

إن وجود KOH، على سبيل المثال، ينتج حلزّاً أكثر انبساطاً مع 6 ثمالات غلوكوز لكل دورة حلزونية (الشكل 34.4 ,b) في حين بوجود KBr، يكون الحلز أكثر انبساطاً ليحوي 4 ثمالات لكل دورة (الشكل c34.4). تتشكل المركبات المشتملة (المُشبّكة) بوجود جزيئات صغيرة وتثبت هيئة النشا V (الشكل d34.4)، وتمتلك أيضاً 6 ثمالات غلوكوز لكل دورة حلزونية. يمكن أن يُحصل على الثبات بالجسور-H بين O-2 وO-3 من الثمالات المتجاورة في داخل السلسلة وبين O-2 وO-6 للثمالات i وi+6 المتجاورة على سطح الحلزّ. تُكوّن العديدُ من الجزيئات، مثل اليود، والحموض الدسمة، واسترات الحموض الدسمة لحموض هيدروكسي كربوكسيليك (مثلاً، ستياريلاكتات Stearyllactate)، وأحادي الغليسيرات، والفينولات وarylhalogenides، وهلوجينات الأريل، وn-بوتانول، وt-بوتانول وحلقي الهكسان كل هذه المركبات قادرة على تشكيل مركبات مشبكة مع جزيئات الأميلوز. يُطابَق قطر الحلزّ، وبدرجة محددة، مع حجم جزيئة المضيف المحصورة؛ ويتفاوت هذا القطر من Å13.7 إلى Å16.2. بينما يملك معقد اليود ومعقد n-البوتانول 6 ثمالات غلوكوز لكل دورة في الهيئة V. أما في معقد مع t-بوتانول تُكبّر (enlarged) دورة الحلزّ إلى 7 ثمالات غلوكوز لكل دورة (الشكل e34.4). وقد تبين بمشبّك α-النفتول أنه يُسمح حتـــى لـــ 8 ثمالات (الشكل 34.4 ,f) وبما أن الحلزّ كاره للماء داخلياً، فمن واجب المضيف المحصور أن يكون أليفاً للشحم في طبيعته. ويساهم الجزيء المحصور بقدرٍ كبير في ثباتية هيئة معينة. على سبيل المثال، يلاحظ أن الهيئة V، بعد إزالة المركب (المضيف)، تتغير ببطءٍ في الغلاف المحيط الرطب إلى الهيئة B الأكثر امتداداً. ويحدث أيضاً مثل هذا التحول الهيئي أثناء تقادم الخبز أو منتجات الخبز الأخرى. ويبدي الخبز الطازج طيفاً V للنشا المتحلتن (المتهلم)، ولكن الخبز القديم يملك بشكل نموذجي طيف النشا الرجوعي B. ويوضح (الشكل 35.4) كلتا الهيئتين في شكل إسقاطات أسطوانية. بينما في الأميلوز V، كما ذُكر مسبقاً، فتصل O-2 للثمالات i وO-6 للثمالات $i + 6$ إلى التلامس القريب من خلال الروابط-H. وفي النموذج B فتزيد جزيئات الماء المغروزة مسافة الطاق – المزدوج على طول محور التقدم (h) من 0.8 nm من الحلز V إلى 1 nm من الحلز B.



الشكل 34.4: هيئة الأميلوز (للتوضيح شاهد النص) (بحسب *Rees*, 1977)

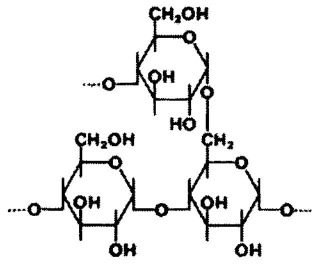
تُثبت نشويات الحبوب بجزيئات الشحوم المحصورة، لذلك فإن قوة انتفاخها منخفضة. ويتحسن الانتفاخ بوجود الكحولات (ايثانول، الكحول الأميلي، ورباعي - أميل الكحول). من الواضح أن هذه الكحولات تزيح وتنقل الشحوم (المضيف) من الحلزونات.



الشكل 35.4: الأميلوز: الهيئة-V (a) والهيئة-B (b) في إسقاط أسطوانـــي (بحسب *Ebert*, 1980)

4.14.4.4.4 بنية وخصائص أميلوبكتين Structure and Properties of Amylopectin

إن الأميلوبكتين هو غلوكان متشعب مع سلاسل جانبية متصلة في الموقع-6 لثمالات الغلوكوز للسلسلة الرئيسية.

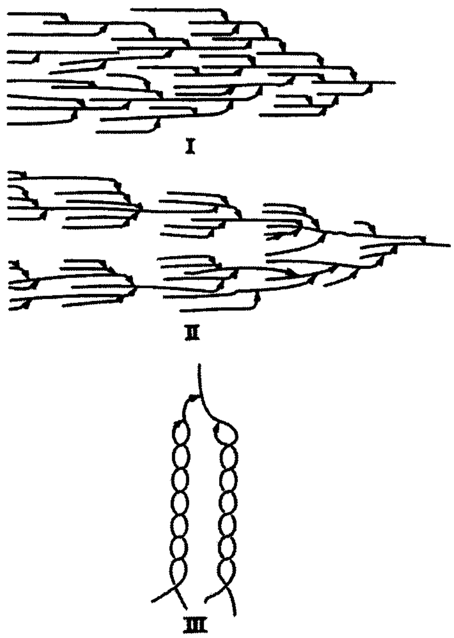


(150.4)

توجد وسطياً 20-60 ثمالات غلوكوز في تفرعات السلسلة القصيرة وتتصل كل من هذه السلاسل المتفرعة بارتباط C-1 إلى C-6 من السلسلة التالية. توحي النماذج البنيوية المقترحة (الشكل 36.4) أن الأميلوبكتين أيضاً يملك حلزونات مزدوجة منتظمة على التوازي. كما أشير في الأعلى، على ما يبدو أن الجزء الرئيسي لحبيبة النشا بلورية البنية يأتـــي من الأميلوبكتين. النموذج I وII في (الشكل 36.4). يظهرُ بوضوح من اليسار إلى اليمين تتالي المقاطع الأكثر اكتنازاً (البلوري) والأقل اكتنازاً (غير البلوري)، في هذا النموذج، هناك تمييز الاختلاف بين السلاسل-A الأقصر والتـــي تكون خالية من السلاسل الجانبية والسلاسل-B الأطول والتـــي تحمل سلاسل جانبية. في السلاسل-B تتناوب المقاطع ذات سلاسل جانبية متكتزة متتابعة

(عنقودية) مع المقاطع الخالية من التفرع.

تمتد درجة بلمرة الأميلوبكتين (القمح) في المجال $10^6 \times 3 - 10^5 \times 3$ وحدات غلوكوز، التـــي تتوافق مع الكتلة الجزيئية $5 \times 10^7 - 5 \times 10^8$. توجد ثمالة حمض فوسفور بمعدل واحدة لكل 400 ثمالة غلوكوز.

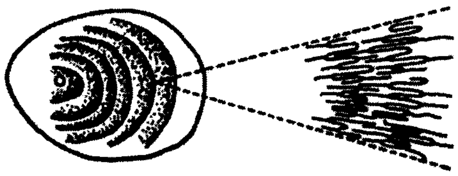


الشكل 36.4: النماذج البنيوية (II, I) للأميلوبكتين مع حلزونات مزدوجة متوازية، III قطعة مكبرة من I أو II (بحسب *Banks* و*Muir*, 1980)

يُبين تنظيم جزيئات الأميلوبكتين في حبيبات النشا في (الشكل 37.4) أنه شعاعي، وتتوجه النهاية المختزلة نحو الخارج.

وإن التدرك الإنزيمي للأميلوبكتين يشبه التدرك للأميلوز، يُدرّك إنزيم β-أميلاز الجزيء حتـــى نقاط التشعب. ويُسمى اللب المقاوم المتبقي (حد-دكسترين limit-dextrin).

يشكل الأميلوبكتين عند تسخينه بالماء محلولاً شفافاً عال اللزوجة، وخيطياً، ودبقاً ومترابطاً. وبخلاف الأميلوز، لا يوجد أي ميل اتجاه الحالة الرجوعية retrogradation. ليس هنالك ظواهر تقادم Staling أو تعتيق، ولا هلم، إلا في التراكيز العالية جداً. مع ذلك، هناك انخفاض سريع في اللزوجة في الأوساط الحمضية أو أثناء التعقيم بالبخار المضغوط أو تطبيق قوة قص ميكانيكية أقوى.



الشكل 37.4: ترتيب جزيئات الأميلوبكتين في حبيبة النشا

5.14.4.4.4 الاستعمال Utilization

النشا هو عامل مثخن ورابط هام ويستخدم على نطاق واسع في إنتاج الحلويات، والحساء، والصلصات، ومرق توابل

السلطة، ومستحضرات طعام النظام الغذائي للرضع، وحشوات المعجنات، والمايونيز... الخ. ونشا الذرة هو نشا الطعام الرئيسي وهو أهم مادة خام للحصول على شراب النشا والغلوكوز (قارن 3.4.1.19).

يمكن أن تستخدم طبقة من الأميلوز كغلاف حماية للفواكه (البلح أو التين) وللفواكه المجففة والملبسة بالسكر، تمنع من التصاقها ببعضها. تُنقص المعالجة بالأميلوز لرقائق البطاطا المقلية من قابليتها للتأكسد. وإن خاصية التهلم الجيد للأميلوز المتبعثر تجعله مكوناً مناسباً للحلويات سريعة التحضير أو الصلصات. يمكن أن يستعمل غشاء من الأميلوز لتغليف المواد الغذائية، كغلاف صالح للأكل أو وضعها في أنابيب كالمثال المبين لتشكيلة من منتجات القهوة والشاي سريعة التحضير (الذوبان). إن استعمالات الأميلوبكتين متنوعة فهو يستعمل (إلى حد كبير) كمثخن أو مثبت. وكمادة لاصقة أو عامل رابط. ويسرد الجدول 26.4 مجال تطبيقاته.

الجدول 26.4: استعمال الأميلوبكتين ومشتقاته

النشا	الاستعمال
النشا الشمعي غير المعدل (أيضاً مزيجه مع النشا الطبيعي وأنواع الطحين).	مقبلات السلطة، الأطعمة المعقمة والمعلبة والمجمدة، الحساء، المرق، الحبوب المنفوخة وأطعمة الوجبات الخفيفة
النشا الشمعي مسبق التهلم أو أميلوبكتين المعزول	منتجات الخبز، حشوات العجينة، الخبز المعقم، مقبلات السلطة، مزائج حلوى البودنغ
النشا الشمعي المغلي – الرقيق	أغلفة الطعام المحمية
النشا الشمعي المترابط عرفياً	حشوات العجينة، الصلصات البيضاء والبنية، المرق، الفواكه المعقمة أو المجمدة المعلبة، الحلويات، مقبلات السلطة، الحساء، منتجات القشدة القابلة للانتشار من أجل الشطائر، أطعمة الرُضّع
النشا الشمعي، ايتر هيدروكسي بروبيل النشا الشمعي	الأطعمة المعلبة المعقمة والمجمدة
ايتركوبوكسي ميثيل النشا الشمعي	مثبت المستحلبات
استر حمض الخل للنشا الشمعي	الأطعمة المعلبة المعقمة والمجمدة وأطعمة الرُضّع
استرات حمض السكسينيك وحمض الشحم، النشا الشمعي	الأطعمة المعلبة المعقمة والمجمدة، مركبات الرائحة المحفوظة في كبسولة
استر حمض السلفوريك والنشا المعدل	عامل مثخن، مثبت مستحلب، معالجة القرحة (مانع الببسين)

6.14.4.4.4 النشا المقاوم Resistant Starch

يدعى النشا ومنتجات تدركه التـــي لا تمتص في الأمعاء الدقيقة بالنشا المقاوم (RS)، مع ذلك يمكن أن يُستقلب النشا المقاوم (RS) بجراثيم القولون حيث يتشكل حمض الخل/الأسيتيك، وحمض البروبيونيك وحمض البوتيريك التـــي تحفزُ نمو خلايا الظهارة المعوية. وقد وجد أن حمض البويتريك على وجه الخصوص ذو تأثير إيجابـــي على الصحة. ويمكن التمييز بين 4 أشكال من النشا المقاوم: النمط I هو النشا المحصور في الخلايا (مثل: القمح المطحون الخشن أو البقوليات)، والنمط II هو حبيبات النشا الأصلية (مثلاً: في الموز، البطاطا)، والنمط III هو أجزاء النشا المنتجة بالرجوعية (مثلاً: البطاطا المسلوقة، و"لب" الخبز)، والنمط IV هو النشا المعدل بتفاعل *Maillard* أو الكرملة أي (تشكل الروابط الغليكوزيدية التـــي لا تتحلمه بـــ α-أميلاز).

يكتنف الأميلوز فقط، وليس الأميلوبكتين، في النمط III من النشا المقاوم (RS). يعتمد تشكل RS على درجة الحرارة

وعلى محتوى الماء والشحم. وفي الواقع، يُحصل على 20% من RS من نشا الذرة المعقم بالبخار المضغوط (بالموصدة). يمكن أن يرفع المردود إلى حدود 40% بالتسخين تحت الضغط والتبريد (تقريباً 20 دورة). النسبة المثلى لـــ أميلوز/ماء هي 3.5:1 (غ/غ). وتثبط الشحوم التـــي تشكل معقداً مع الأميلوز تشكل RS (قارن 1.4.2.15).

يتألف النمط RS III من 60-70% تكدسات حلزون مزدوج α (1-4) عديد غلوكان وفقط 25-30% بنـــى بلورية. ويفترض أن المحتوى المرتفع من هيئة الحلزون المزدوج، والتـــي تشبه الأميلوز من النمط B، تحدُّ من فعالية إنزيمات α-أميلاز.

وقد اقترحت عدة طرق لتعيين RS، مثلاً، يساوي النشا المقاوم (RS) النشا الإجمالي مطروحاً منه النشا القابل للهضم. تكون النتائج قابلة للمقارنة فقط إذا استعملت شروط الحضن وإنزيمات α-أميلاز المناسبة.

15.4.4.4 أنواع النشا المعدّلة Modified Starches

يمكن أن تتحسن خصائص النشا وخصائص الأميلوز وأميلوبكتين بطرق فيزيائية وكيميائية لتناسب أو توافق خصائص تطبيق معين لمنتج غذائي.

1.15.4.4.4 أنواع النشا المتضررة ميكانيكياً Mechanically Damaged Starches

إن حبيبات النشا المتضررة بالطحن أو بتطبيق ضغط عليها عند احتوائها نسب ماء مختلفة، يزيد القسم غير البلوري (اللابلوري) مؤدياً إلى تحسين قابلية التبعثر والانتفاخ في الماء البارد، وتناقص في درجة حرارة التهلم بمقدار 5-10°م، وتزايد في سرعة تأثرها بالإنزيمات. على سبيل المثال، يكون امتصاص الماء أسرع وأكبر وتدرك الأميلوز أعظم في عجينة الخبز المصنوعة من دقيق يحتوي نشا متضرراً.

2.15.4.4.4 أنواع النشا المنبثق Extruded Starches

يتغير مبيان انعراج الأشعة السينية ببثق النشا حيث يظهر النمط-V أولاً، ثم يُتبع بتحويله إلى النمط-E عند درجات حرارة أعلى (< 185°م)، ثم إعادة تشكيل النمط عند التبريد. يختلف النمط -E ظاهرياً عن النمط-V فقط في المسافة بين حلزونات V للأميلوز.

تكون النشويات المنبثقة أسهل تبعثراً، وأفضل ذوبانية ولها لزوجة أخفض. يظهر التدرك الجزئي للأميلوز المسخن بصورة ملائمة حدوث تغيرات كيميائية أيضاً عند درجات حرارة من 185-200°م. ويظهر إلى جانب المالتوز ايزومالتوز، جينيوبيوز، سوفوروز Sophorose، و6,1-غلوكوبيرانوز منقوص الماء.

3.15.4.4.4 الدكسترينات Dextrins

يسبب تسخين النشا (<15% ماء) إلى 100-200°م مع كميات صغيرة من حفازات حمضية أو قلوية قليلاً أو كثيراً من التدرك. يحصل على مساحيق بيضاء وصفراء تعطي محاليل صافية أو عكرة، دبقة بصورة عالية وذات لزوجة متفاوتة. تستعمل هذه المنتجات كمواد لاصقة في الحلويات وكبدائل الدهن (الدسم).

4.15.4.4.4 النشا المتهلّم مسبقاً Pregelatinized Starch

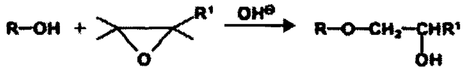
يُعطي تسخين مستعلقات النشا، والمتبوع بالتجفيف، منتجات قابلة للانتفاخ في الماء البارد وتشكل عجائن أو هلامات عند التسخين. تستعمل هذه المنتجات في الأطعمة سريعة التحضير، مثلاً، الحلوى وكمواد مساعدة للخَبْزِ (قارن الجدول 26.4).

5.15.4.4.4 النشا المغلي – الرقيق Thin-Boiling Starch

تعطي الحلمهة الجزئية الحمضية منتج نشا لا يذوب تماماً في الماء البارد ولكنه يذوب بسرعة في الماء المغلي. ويملك المحلول لزوجة أخفض من لزوجة محلول النشا غير المعالج، ويبقى سائلاً بعد التبريد. وتكون العملية الرجوعية أو التبلور الارتجاعي منخفضة. وتستعمل أنواع هذا النشا كعوامل مثخنة وأغشية حماية، (قارن الجدول 26.4).

6.15.4.4.4 اتيرات النشا Starch Ethers

يُحصل على هيدروكسي ايثل – أو هيدروكسي بروبيل – المشتقات ($R' = H, CH_3$) عندما يتفاعل 30-40% مستعلق النشا مع أكسيد الايثيلين أو أكسيد البروبيلين بوجود هيدروكسيدات معادن قلوية و/أو قلوية ترابية (pH 11-13):



(151.4)

يحصل أيضاً على هذه المشتقات من التفاعل مع فوق كلوروهيدرينات، حيث يمكن أن يتم التحكم بدرجة الاستبدال على مجال واسع بإحكام متثابتات العملية Parameters. تحتوي منتجات الاستبدال المنخفض حتـــى 0.1 مول الكيل/مول غلوكوز بينما تحتوي تلك ذات الاستبدال الأعلى 0.8-1مول/مول غلوكوز. إن إدخال مجموعات هيدروكسي ألكيل، في كثير من الأحيان في توليفة مع قدر صغير من الروابط العرضية (انظر أدناه) ويُحسّن بصورة عظيمة قوة انتفاخ النشا وذوبانيته، ويخفض درجة حرارة التهلم ويزيد فعلياً ثباتية التجميد – الذوبان وصفاء عجينة المحاليل اللزجة بدرجة عالية، ولذلك تستعمل هذه المنتجات كمثخنات للأطعمة المبرّدة (حشوات فطيرة التفاح والكرز، الخ)، والأطعمة المعلبة المعقمة بالتسخين (قارن جدول 26.4).

يعطي تفاعل النشا مع أحادي كلور حمض الأسيتيك في محلول قلوي كربوكسي ميثيل النشا:

$$R-OH + ClCH_2COO^- \xrightarrow{OH^-} R-O-CH_2COO^- \quad (152.4)$$

تنتفخ هذه المنتجات على الفور، حتـــى في الماء البارد وفي الايتانول، وتملك مبعثرات التـــي تحتوي 1-3% كربوكسي ميثيل النشا اتساقاً (قواماً) يشبه المرهم بينما تعطي المبعثرات بتركيز 3-4% قواماً يشبه قوام الهلام. هذه المنتجات ذات أهمية كعوامل مثخنة ومشكلة الهلامة.

7.15.4.4.4 استرات النشا Starch Esters

يُنتج استر وحيد فسفات النشا بالتسخين الجاف للنشا مع أورثوفسفات القلوي أو ثلاثي عديد فسفات عند 120-175°م:

$$P-OH \xrightarrow[POCl_3 / \text{Alkali phosohate}]{OH^-} R-OPO_3H^- \quad (153.4)$$

يُحصل على استرات الحموض العضوية للنشا، مثل استرات حمض الأسيتيك، استرات الحموض الدسمة طويلة السلسلة (C_{26}-C_6)، وحمض السّكسينيك وحمض الأديبيك أو حمض الليمون من التفاعلات مع المشتقات ذات القدرة على التفاعل (مثلاً، أسيتات الفينيل) أو بتسخين النشا مع الحموض الحرة أو أملاحها. تكون خصائص التثخين وصفاء العجينة للنشا المؤستر أفضل من النشا الأصلي الموافق.

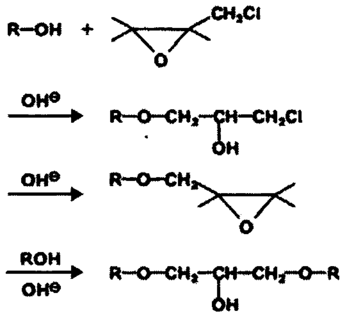
بالإضافة إلى ذلك، يملك النشا المؤستر ثباتية تجميد – ذوبان محسنة. وتستعمل أنواع النشا هذه كمثخنات ومثبتات في منتجات الخبز، مساحيق الحساء، الصلصات، الحلويات، الأغذية المبردة، الأغذية المعلبة المعقمة – بالحرارة وفي المرغرينات. إن

استرات النشا مناسبة أيضاً كأغلفة حماية، مثلاً، الفواكه المجففة أو قانص الرائحة أو مُمَحفظتها (قارن جدول 26.4).

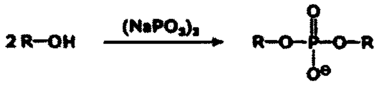
8.15.4.4.4 أنواع النشا المرتبطة عرضياً Cross-Linked Starches

يحصل على أنواع النشا ذي الروابط المتصالبة بتفاعل النشا (R-OH) مع كواشف ثنائية – أو متعددة الوظيفة، مثل ثلاثي ميتا فسفات الصوديوم، وأُكسي كلوريد الفسفور، وفوق كلوروهيدرين أو بلا ماءات مختلطة لحمض الأسيتيك وحموض ثنائية الكربوكسيليك (مثلاً، حمض الأديبيك):

$$2\,R{-}OH + R'CO{-}O{-}CO{-}(CH_2)_n{-}CO{-}O{-}COR' \longrightarrow R{-}O{-}CO{-}(CH_2)_n{-}CO{-}O{-}R \quad (154.4)$$

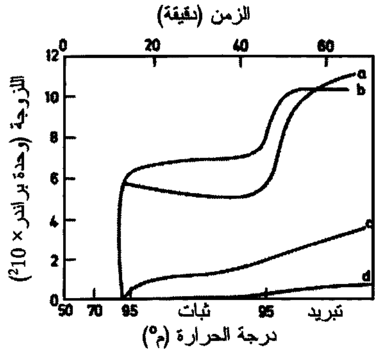


(155.4)



(156.4)

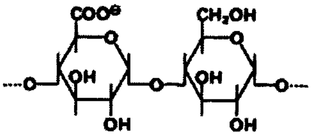
تزداد درجة حرارة تهلم حبيبة النشا بشكل متناسب مع وجود الروابط المتصالبة، في حين تتناقص قدرة الانتفاخ (الشكل 38.4)، تبقى ثباتية النشا مرتفعة عند قيم pH القصوى (كما هي الحال عند وجود حموض الأغذية) وتحت شروط قوة القص. تستعمل عموماً مشتقات النشا ذات الروابط المتصالبة عندما تتطلب ثباتية نشا مرتفعة.



الشكل 38.4: منحنيات لزوجة نشا الذرة كتابع لدرجة الروابط المتصالبة. الأدوات: Brabender anylograph؛ *a* شاهد، *b* مرتبط تصالبياً بـ 0.05%، 0.10%، *d* 0.15% فوق كلوروهيدرين (بحسب *Pigman*, 1970)

9.15.4.4.4 أنواع النشا المؤكسدة Oxidized Starches

تحدث حلمهة وأكسدة النشا عند معالجة مستعلقات النشا المائية بهيبوكلوريت الصوديوم عند درجة حرارة أخفض من مجال درجة حرارة تهلم النشا. تملك المنتجات الحاصلة وسطياً مجموعة كربوكسيل واحدة لكل 25-50 ثمالة غلوكوز:



(157.4)

يستعمل النشا المؤكسدة كحشوة منخفضة – اللزوجة من أجل مقبلات السلطة والمايونيز. وخلافاً للنشا المغلي – الرقيق، فإن النشا المؤكسد غير رجوعي ولا يمكن أن يتشكل إلى هلامه مُعتمه.

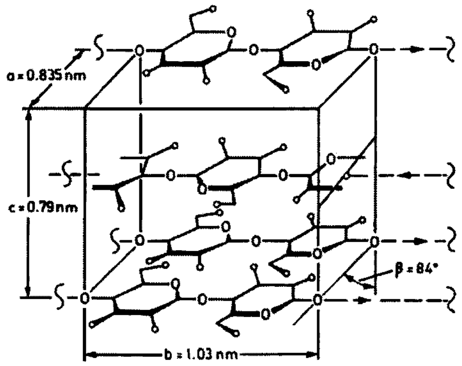
16.4.4.4 السلّولوز Cellulose

1.16.4.4.4 الحدوث، العزل Occurrence, Isolation

يعد السلولوز المقوم الرئيس لجدران خلايا النبات، حيث يوجد عادة بالإضافة إلى هيميسيلولوزات، والبكتين واللغنين. بما أن إنزيمات السلولاز غائبة في القناة الهضمية للإنسان، يؤلف السلولوز، بالإضافة إلى بعض عديدات السكاريد الخاملة، السكريات عسيرة الهضم للغذاء النباتـــي (الخضار، الفواكه أو الحبوب)، يُشار إليه بالألياف الغذائية. تغيب أيضاً إنزيمات السلولاز في القناة الهضمية للحيوانات، لكن يمكن أن تستعمل الحيوانات العاشبة السلولوز بسبب النبيت المجهري للكرش (الذي يُحلمه السلولوز). تظهر أهمية الألياف الغذائية في تغذية الإنسان في الغالب بسبب قدرتها على المحافظة على الحركة المعوية (تمعُّج).

2.16.4.4.4 البنية، الخصائص Structure, Properties

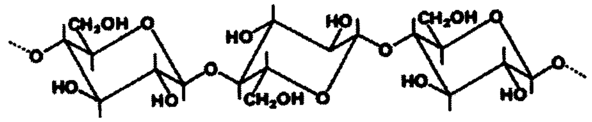
يتألف السلولوز من ثمالات β-غلوكوبيرانوزيل متصلة بارتباطات 1 ← 4 (قارن الصيغة 158.4). يتبلور السلولوز كبلورات أحادية الميل، تشبه القضيب. وتُوجه السلاسل بشكل موازٍ لاتجاه الليف وتشكل المحور-b الطويل لوحدة الخلية (الشكل 39.4). تكون السلاسل نوعاً ما مطوية لتسمح بتشكل الجسور الهيدروجينية داخل السلسلة بين O-4 وO-6، وبين O-3 وO-5 (قارن الصيغة 159.4).



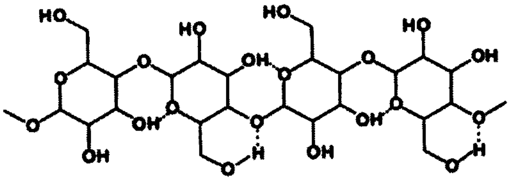
الشكل 39.4: وحدة خلية سلولوز (بحسب *Meyer* و *Misch*)

توجد الجسور الهيدروجينية داخل الجزيء (المثبتة للسلاسل المتوازية) في اتجاه المحور-a في حين توجد التآثرات الكارهة للماء في اتجاه المحور-C. تضم المقاطع البلورية ما يعادل 60% سلولوز أصلي. تعترض هذه المقاطع بمناطق هلامية اللابلورية، والتـــي يمكن أن تصبح بلورية عندما تُزال الرطوبة. تحدث أيضاً الروابط الحمضية – أو القلوية – المقلقلة بشكل واضح في هذه المناطق. يتشكل السلولوز البلوري المكروي عندما تتحلمه هذه الروابط. يبقى منتج هذا السلولوز مُزال البلمرة جزئياً والذي

وزنه الجزيئي بحدود kdal 50-30، غير ذواب في الماء، لكنه لا يملك بنية ليفية.



(158.4)



(159.4)

يملك السلولوز درجة بلمرة متغيرة (يرمز إليها بـ DP؛ وهي عدد ثمالات الغلوكوز لكل سلسلة) بالاعتماد على أصلها. يمكن أن يتراوح مجال DP من 1000 وحتى 14,000 (مع الأوزان الجزيئية المرافقة لـ 126 إلى 2268 kdal). ويكون السلولوز غير ذواب في الماء، بسبب وزنه الجزيئي المرتفع وبنيته البلورية، وإن قدرته على الانتفاخ وقابليته لامتصاص الماء، التي تعتمد جزئياً على مصدر السلولوز، هي ضعيفة أو مهملة.

3.16.4.4.4 الاستعمال Utilization

يستعمل السلولوز البلوري المكروي في منتجات الأغذية منخفضة السعر الحرارية وفي مقبلات السلطة، الحلويات والمثلجات. وتُعزز قوةُ سعة تميهه وقابلية التبعثر بإضافته في توليفة مع كميات صغيرة من كربوكسي ميثيل السلولوز.

17.4.4.4 مشتقات السلولوز Cellulose Derivatives

يمكن أن يُؤلكَل السلولوز إلى عدد من المشتقات مع خصائص انتفاخ جيدة وذوبانية مُحسّنة. تملك مثل هذه المشتقات مجالاً واسعاً من التطبيق.

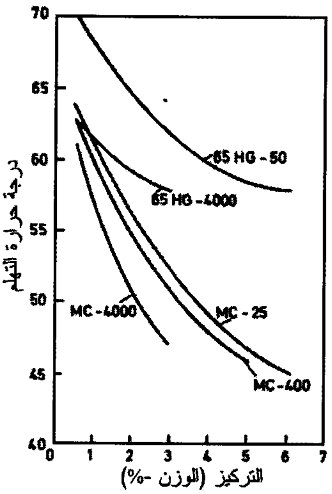
1.17.4.4.4 ألكيل السلولوز، هيدروكسي ألكيل السلولوز Alkyl Cellulose, Hydroxyalkyl Cellulose

يُدْخِل تفاعل السلولوز مع ميثيل كلورايد أو أكسيد البروبيلين بوجود قلوي قوي مجموعات ميثيل أو هيدروكسي بروبيل إلى السلولوز (قارن تفاعل 160.4). وتعتمد درجة الاستبدال (DS) على شروط التفاعل.

تُنتج أيضاً منتجات بديلة مختلطة، على سبيل المثال، ميثيل هيدروكسي بروبيل السلولوز أو ميثيل ايثيل سلولوز. تتداخل الإبدال مع الحشوة البلورية الطبيعية لسلاسل السلولوز، وبالتالي يُسهل انحلال السلسلة. واعتماداً على طبيعة البديل (ميثيل، ايثيل، هيدروكسي ميثيل، هيدروكسي ايثيل أو هيدروكسي بروبيل) وعلى درجة الاستبدال، يحصل على منتجات ذات قدرات انتفاخ وذوبانية في الماء متغيرة. هناك خاصية مميزة لميثيل سلولوز والمشتق المزدوج ميثيل هيدروكسي بروبيل السلولوز وهي انخفاض لزوجتها الأولية مع ارتفاع درجة الحرارة، وتصلبها إلى هلامة عند درجة حرارة محددة. ويكون تصلبُ الهلامة عكوساً. تعتمد درجة حرارة التهلم على نوع الاستبدال ودرجته. يُظهر (الشكل 40.4) اعتماد درجة حرارة التهلم على نوع الاستبدال وتركيز المشتقات في الماء. تُثبّت مستبدلات هيدروكسي ألكيل طبقة التميه حول الجزيء الضخم، وبالتالي، تزيد درجة حرارة التهلم. إن تغيير نسبة مستبدلات الميثيل إلى هيدروكسي بروبيل يمكن أن تُغير درجة حرارة التهلم على مجال واسع.

تُتيح خصائص مشتقات السلولوز (المذكورة أعلاه) الفرصة لتنوع تطبيقاتها (الجدول 27.4). إن وجود ميثيل وميثيل

هيدروكسي بروبيل السلولوز في المنتجات المخبوزة التـــي تم الحصول عليها من دقيق فقير الغلوتين أو خالٍ من الغلوتين، مثل دقيق الرز، الذرة أو الشيلم، ينقص من هشاشة وسهولة تفتيت المنتج، مما يُمكّن لحجم أكبر من الماء من أن يدخل إلى العجينة، وبالتالي يحسن من مدى انتفاخ النشا أثناء الخبز بالفرن. تقدم أبدال السلولوز المختلفة خياراً واسعاً من درجات حرارة التهلم، يمكن أن يُلائم كل تطبيق باستعمال المشتق الأنسب. وتنقص إضافتها إلى العجينة ومزيج تغليف اللحم (Panure) امتصاص الزيت في القلي. وتُحسن إضافتها إلى الفواكه المجففة والخضراوات من ميزات التميهه والقوام عند الاستنشاء (إعادة الإذابة) كما يمكن أن تُحفظ الأغذية الحساسة بتغليفها بغشاء أو غلاف واقٍ من ألكيل السلولوز. يمكن أن تستعمل أيضاً مشتقات السلولوز كعوامل مثخنة في أنظمة الأغذية منخفضة السعرات الحرارية، ويعد هيدروكسي بروبيل السلولوز مثبت مستحلب فعّال، في حين يملك ميثيل ايثيل خاصية القشدة المخفوقة ويمكن أن يُحقق إلى قوام رغوة ثابت.



الشكل 40.4: سلوك هلامات ألكيل سلولوز (بحسب *Balser*, 1975) MC: ميثيل سلولوز، HG: هيدروكسي بروبيل ميثيل سلولوز مع محتوى هيدروكسي بروبيل بحدود 6.5%، اللاحقة العددية هي اللزوجة (cps) لمحلول 2%.

الجدول 27.4: استعمال مشتقات السلولوز (بكميات بحدود 0.01 إلى 0.8%)

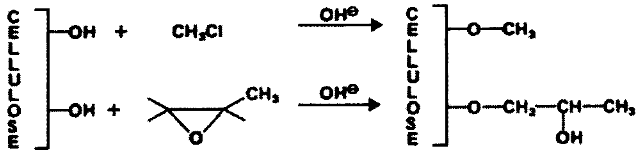
المنتج الغذائي	مشتق السلولوز[a]			الفعل								
	1	2	3	A[b]	B	C	D	E	F	G	H	I
منتجات الخبز	+		+		+		+		+			
منتجات البطاطا	+	+			+		+					+
اللحم والسمك	+		+	+		+						+
المايونيز، المقبلات	+		+	+	+			+				
هلامات الفواكه	+			+	+	+						
عصائر الفواكه	+			+								
تخمير البيرة	+	+							+	+		
نبيذ	+	+							+	+		
المثلجات، الكعك المُحلى	+			+	+			+				
أغذية الحمية الغذائية	+	+	+		+							

[a] 1: كربوكسي ميثيل السلولوز، ملح-Na؛ 2: ميثيل سلولوز؛ 3: هيدروكسي بروبيل ميثيل سلولوز.

[b] A: أثر مثخن؛ B: ربط الماء/ومسكه؛ C: تشكل هلامة على البارد؛ D: تشكل الهلامة عند درجات حرارة أعلى؛ E: مستحلب، F: أثر مُعلّق؛ G: نشاط سطحي؛ H: امتزاز؛ I: خاصية تشكيل – الأغشية.

2.17.4.4.4 كربوكسي ميثيل سلولوز Carboxymethyl Cellulose

يُحصل على كربوكسي ميثيل سلولوز بمعالجة السلولوز القلوي بحمض كلورو الأسيتيك.


(160.4)

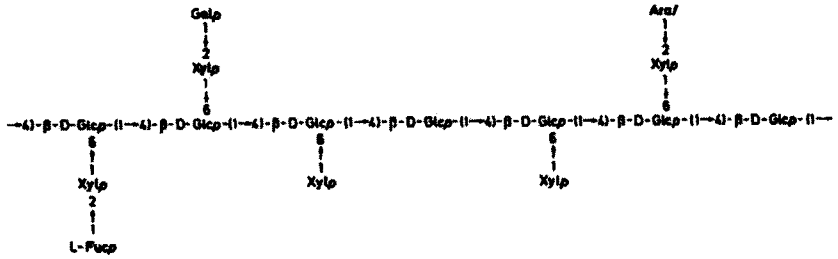
تعتمد خصائص المنتج على درجة الاستبدال (DS؛ 0.3-0.9) وعلى درجة البلمرة (DP؛ 500-2000) تكون أنماط الاستبدال المنخفضة (DS ≤ 0.3) غير ذوابة في الماء ولكنها ذوابة في القلوي، في حين تكون الأنماط ذات DS أعلى (> 0.4) ذوابة في الماء. وكما تعتمد الذوبانية واللزوجة على pH.

يعد كربوكسي ميتيل السلولوز عامل ربط وتثخين خامل يستعمل لضبط أو تحسين قوام العديد من المنتجات الغذائية، مثل الهلامات، حشوات العجينة، أنواع الجبن القابلة للدهن Spreadable Process Cheses، ومقبلات السلطة وحشوات الكعك والمثلجات (الجدول 27.4). يؤخر كربوكسي ميثيل السلولوز من تشكل بلورات الثلج في المثلجات (Ice Cream) ويثبت القوام الأملس والطري. ويؤخر بلورة السكاروز غير المرغوب بها أثناء تصنيع الحلوى ويثبط العملية الرجوعية retrogradation للنشا أو التقادم غير المرغوب به في السلع المخبوزة. وأخيراً، يحسن كربوكسي ميثيل السلولوز ميزات ثبات وإعادة تميه العديد من المنتجات الغذائية المجففة.

18.4.4.4 هيميسيلولوزات Hemicelluloses

يشير هيميسيلولوز إلى المواد التـــي تشغل المسافات بين لييفات السلولوز داخل جدران خلايا النباتات. أظهرت دراسات عدة، مثلاً، على التفاح، البطاطا، والفاصوليا، أنه يسود زايلوغلوكان في صنف ذات الفلقتين *Dicotyledoneae*. يظهر في (الصيغة 161.4) مقطع من بنية زايلوغلوكان من حبوب الفاصوليا الزاحفة runner beans.

يختلف تكوين هيميسيلولوزات في نسيج السويداء اختلافاً كبيراً، في الصنف وحيدات الفلقة *Monocotyledoneae*، على سبيل المثال، يحتوي القمح والشيلم أرابينوكزايلان بصورة رئيسة (بنتوزانات، قارن 1.2.4.2.15)، في حين يسود β-غلوكانات (قارن 2.2.4.2.15) في الشعير والشوفان.



(161.4)

19.4.4.4 صمغ الزّانثان Xanthan Gum

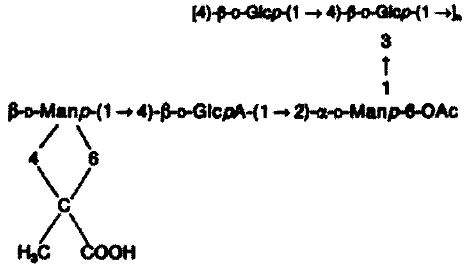
1.19.4.4.4 الحدوث، العزل Occurrence, Isolation

صمغ الزانثان، هو عديد سكاريد خارج الخلية من *Xanthomonas Campestris* (المَستَطْغِرة: جنس من الجراثيم) وبعض المكروبات الشبيهة من الكائنات الدقيقة microorganisms، يتم إنتاجه في الأوساط الغذائية التـــي تحتوي غلوكوز، وNH_4Cl،

ومزيجاً من الحموض الأمينية، ومعادن. يُستعاد عديد السكاريد من الوسط بالترسيب بالايزوبروبانول وبوجود KCl.

2.19.4.4.4 البنية، الخصائص Structure, Properties

يمكن أن يعد صمغ الزانثان كمشتق سلولوزي. وتتألف السلسلة الرئيسة من ثمالات β-غلوكوبيرانوز المرتبطة 4,1. وفي المتوسط، تحمل كل ثمالة غلوكوز ثانية في الموقع-3 ثلاثي سكاريد ذي البنية β-D-Man*p*-(1 → 4)-β-D-Glc*p*A(1 → 2)-α-D-Man*p* كسلسلة جانبية. يكون المانوز المرتبط بالسلسلة الرئيسة مؤستلاً في الموقع-6، وتحدث تقريباً 50% من ثمالات المانوز النهائية مرتبطة بكيتال (مشتق من الكيتون) Ketalized مع البيروفات مثل 4,6-O-(1-كربوكسي إيثل ديين)-D-مانوبيرانوز (قارن الصيغة 162.4؛ Glc*p*A: حمض غلوكورونيك).

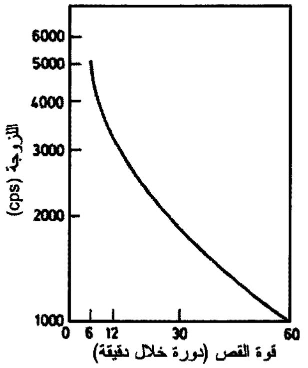


(162.4)

إن الوزن الجزيئي لصمغ الزانثان هو >10^6 دالتون. وبالرغم من هذا الوزن، يكون ذواباً تماماً في الماء ويُبدي المحلول عالي اللزوجة سلوك بلاستيك كاذب Pseudoplastic (الشكل 41.4). تكون اللزوجة إلى حد كبير، مستقلة عن درجة الحرارة. وتكتسب المحاليل، والمستحلبات والهلامات بوجود صمغ الزانثان ثباتية تجميد - ذوبان مرتفعة.

3.19.4.4.4 الاستعمال Utilization

تعتمد الأهمية العملية لصمغ الزانثان على تثبيت المستحلب وعلى قدرتها على حفظ الجسيمات المعلقة (مشاكل العكر، استحلاب زيوت العطرية في المشروبات). ويستفاد منه بسبب ثباتيته الحرارية المرتفعة، كعامل تثخين في تعليب الأغذية. وتُحسِّن إضافة صمغ الزانثان إلى هلامات النشا إلى حد كبير من ثباتيتها تجميد - ذوبان.



الشكل 41.4: لزوجة محلول مائي لصمغ الزانثان وتأثره بسرعة القص (بحسب *Whistler*, 1973)، مقياس اللزوجة Brook Field نموذج LVF.

يمكن أيضاً أن تستعمل خصائص صمغ الزانثان في الحلويات سريعة التحضير. تعطي إضافة مزيج من دقيق حبة الخرنوب، و-Na بيروفسفات ومسحوق الحليب مع ضمغ الزانثان هلاماً سريع التحضير بعد استنشائه في الماء (reconstitution). إن

خصائص البلاستيك الكاذب المتميّع بالهزّ Thixotropic، التـــي تعود إلى الترابط داخل الجزيء لجزيئات صمغ الزانثان ذات الطاق الواحد، ذات أهمية في إنتاج مقبلات السلطة؛ أي لزوجة عالية بغياب قوى القص وانخفاض في اللزوجة إلى الحالة السائلة تحت قوة القص.

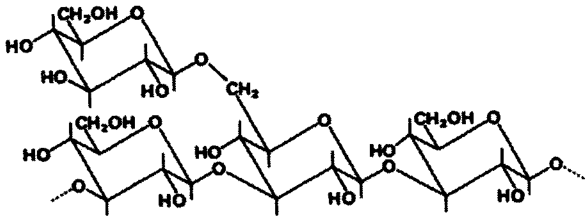
20.4.4.4 سكليروغلوكان (الغلوكان الصلب) Scleroglucan

1.20.4.4.4 الحدوث، العزل Occurrence, Isolation

تنتج الأنواع الصليبية *Sclertium Species* (مِشيَّحَة قاسية) مثل *S.glucanicum* سكليروغلوكان في الوسط الغذائي للغلوكوز، ونترات كمصدر-N والمعادن. يُستعاد عديد السكاريد من الوسط الغذائي بالترسيب بالكحول.

2.20.4.4.4 البنية، الخصائص Structure, Properties

إن العمود الفقري backbone لسكليروغلوكان هو سلسلة β-3,1-غلوكان التـــي تملك في المتوسط الغلوكوز المرتبط كسلسلة جانبية على كل ثالث ثمالة سكر (قارن الصيغة 163.4).



(163.4)

يملك عديد السكاريد وزناً جزئياً حوالي 130 kdal وهو ذواب جداً في الماء. وتملك محاليله لزوجة مرتفعة وتبدي خصائص البلاستيك الكاذب المتميّع بالهزّ.

3.20.4.4.4 الاستعمال Utilization

يستعمل سكيروغلوكان مثخناً للطعام، وعلى أساس خصائص قدرته على تشكيل الأغشية الجيدة يستعمل كغلاف واقٍ للأغذية المجففة.

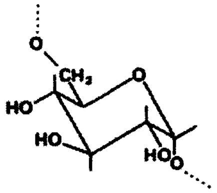
21.4.4.4 الدكستران Dextran

1.21.4.4.4 الحدوث Occurrence

تنتج كل من المنشقة المساريقية *Leucoconostoc mesenteroides*، والمنشقة الدكسترانية *Streptobacterium dextranicum*، والعقدية الطافرة *Streptococcus mutans* وبعض الجراثيم الأخرى دكستران خارج الخلية من السكاروز بمساعدة α-6,1-غلوكان: D-فركتوز-2-غلوكوزيل ترانسفيراز (سكراز دكستران، EC 5.1.4.2).

2.21.4.4.4 البنية، الخصائص Structure, Properties:

الدكستران هو α-6,1-غلوكان (الصيغة 164.4)، وزنه الجزيئي $M_r = 4 - 5 \times 10^7$ دالتون) مع عدة سلاسل غلوكوز جانبية، التـــي ترتبط بالسلسلة الرئيسة للجزيء الضخم في المقام الأول عبر ارتباطات-3,1 ولكن جزئياً، أيضاً بارتباطات-4,1 وارتباطات-2,1.



(164.4)

ووسطياً، توجد 95% من ثمالات الغلوكوز في السلسلة الرئيسة، والدكستران ذواب جداً في الماء.

3.21.4.4.4 الاستعمال Utilization

يستعمل الدكستران في أغلب الأحيان في الأدوية بديلاً للدم. ويستعمل في الصناعة الغذائية كعامل مثخن ومثبت، وخير مثال على ذلك استعماله في منتجات الخبز، الحلويات، والمشروبات وإنتاج المثلجات.

22.4.4.4 اينولين وقليل الفركتوز Inulin and Oligofructose

1.22.4.4.4 الحدوث Occurrence

يوجد الاينولين في كثير من الفصائل النباتية كمدخر غذائي، مثل قشرة سوداء (قعبارون) Scorzonera، قلقاس رومي (حَرْشَف) Topinambur، الهندباء البرية Chicory، الشيلم، البصل وبصلة الداليا (الدهلية أو الأضاليا).

2.22.4.4.4 البنية Structure

يحتوي الاينولين بحدود 30 وحدة من وحدات فورانويد D-فركتوز ذات ارتباط-β-1,2. يملك عديد السكاريد الخطي هذا ثمالات α-غلوكوز بموقع الارتباط-2,1 عند نهاياته. وقد تم الكشف عن ثمالات α-غلوكوز إفرادية في موقع الارتباط-3,1 أيضاً في المناطق الداخلية لعديد السكاريد. يكون الاينولين (ذو الوزن الجزيئي 5000-6000) ذواباً في الماء الدافئ ومقاوماً للقلوي.

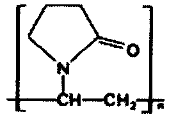
3.22.4.4.4 الاستعمال Utilization

لا يهضم الاينولين في الأمعاء الدقيقة، لكنه يتدرك بالجراثيم في الأمعاء الغليظة. ويمكن أن يستعمل في العديد من الأغذية كبديل للسكر والدسم (قارن 2.1.16.8)، فمثلاً، البسكويت، اللبن الرائب، الحلويات، والأغذية الحلوة. ينتج الاينولين D-فركتوز عند الحلمهة الحمضية أو الإنزيمية. كما يملك قليل الفروكتونات طعماً قليل الحلاوة يعود إلى انخفاض درجة بلمرته.

23.4.4.4 عديد فينيل بيروليدون Polyvinyl pyrrolidone (PVP)

1.23.4.4.4 البنية، الخصائص Structure, properties

يستعمل هذا المركب كأنه مضاف من نمط عديد سكاريد لذلك، يوصف هنا. يمكن أن يتراوح الوزن الجزيئي لـــ PVP من kdal360-10.



(165.4)

إنه ذواب تماماً في الماء وفي المذيبات العضوية. تعود لزوجة محاليله إلى الوزن الجزيئي.

2.23.4.4.4 الاستعمال Utilization

يشكل PVP معقدات غير ذوابة مع المركبات الفينولية، ولذلك، يستعمل كعامل تصفية في صناعة المشروبات (البيرة، النبيذ، عصير الفواكه). علاوة على ذلك، فإنه يعمل كعامل رابط ومثخن، وكمثبت، على سبيل المثال، مستحضرات الفيتامينات. إن ميله إلى تشكيل أغشية جعلته يستعمل في أغشية حماية الأغذية (تعزيز ذوبانية الجسيمات وتثبيت الرائحة في منتجات الشاي والقهوة سريعة التحضير).

5.4.4 التدرك الإنزيمي لعديدات السكاريد Enzymatic Degradation of Polysaccharides

تعد الإنزيمات التي تشطر عديدات السكاريد ذات أهمية في الأغذية النباتية والأمثلة على ذلك هي العمليات التي تحدث أثناء نضج الفاكهة (قارن 2.3.3.1.18)، وفي تصنيع الدقيق إلى كعكات وفطائر (قارن 1.2.2.15)، وفي تدرك الحبوب أثناء التحضير للتخمر الكحولي (قارن 4.1.20). إضافة إلى ذلك، تستعمل الإنزيمات من هذا النوع في تكنولوجيا الأغذية (قارن 2.2.7.2) وفي تحليل الكربوهيدرات (قارن جدول 16.2 و6.4.4). وتمثل إنزيمات الهيدرولازات التالية أهمية خاصة.

1.5.4.4 الأميلاز Amylases

تُحلمه إنزيمات الأميلاز عديدات سكاريد النشا.

1.1.5.4.4 α-أميلاز α-Amylase

يُحلمه α-أميلاز النشا، الغلوكوجين و4,1-α-غلوكانات أخرى. يعمل هذا الإنزيم داخل الجزيء. أي أنه يماثل أنواع ببتيداز الداخلية endopeptidases. يحرر الاميلوز عدداً من قليلات السكاريد يتراوح بين 6-7 وحدات غلوكوز. يهاجم الإنزيم بصورة واضحة الجزيء عند حلزّ الأميلوز (قارن 3.14.4.4.4) ويُحلمه الروابط الغليكوزيدية "المجاورة" وذلك بإزالة لفة واحدة. وينشطر الأميلوبكتين بصورة عشوائية؛ ويتم القفز عن نقاط التفرع (قارن 4.14.4.4.4) يُنشط α-أميلاز بأيونات Ca^{2+} (قارن 1.3.3.2 و2.2.2.7.2).

تتناقص بسرعة لزوجة محلول النشا بالحلمهة بـــ α-أميلاز (تسييل النشا) ويختفي لون اليود. وتدرك الدكسترينات المتشكلة في البداية عندما يطول الحضن وتظهر سكريات مُرجعة، وأخيراً، يتشكل α-مالتوز. تتناقص بسرعة فعالية الإنزيم بتناقص درجة بلمرة الركيزة. يزداد التحفيز بتهلم النشا (قارن 2.14.4.4.4)، على سبيل المثال، تتدرك الركيزة المنتفخة 300 مرة أسرع بالأميلاز الجرثومي، و10^5 مرة أسرع بالأميلاز الفطري أكثر من أميلاز النشا الأصلي.

2.1.5.4.4 β-أميلاز β-Amylase

يُحفز هذا الإنزيم حلمهة الروابط 4,1-α-D-الغلوكوزيدية في عديدات السكاريد (الآلية، 5.2.4.2)، ويقوم بإزالة متتابعة لوحدات المالتوز من النهاية غير المرجعة. ترتبط الحلمهة بانقلاب Walden عند C-1، معطياً زيادة من β-مالتوز. يمثل هذا الانقلاب، الذي يمكن أن يكشف عنه بمقياس الاستقطاب، ميزةً محددةً للغليكاناز الخارجي exoglycanase /أكزوغليكاناز/.

على النقيض من الأميلوز، لا يتحلمه أميلوبكتين بصورة كاملة. يتوقف كل التفاعل حتـــى قبل الوصول لنقاط التفرع.

3.1.5.4.4 غلوكان -4,1-α-D-غلوكوزيداز (غلوكوأميلاز) Glucan-1,4-α-D-glucosidase (Gluco amylase)

يبدأ غلوكوأميلاز هذا عند النهاية غير المرجعة لـــ 4,1-α-D-غلوكانات وتتحرر وحدات β-D-غلوكوز بالتتالي. وفي الأميلوبكتين تنشطر التفرعات-α-1,6 تقريباً 30 مرة أبطأ من الروابط-α-1,4.

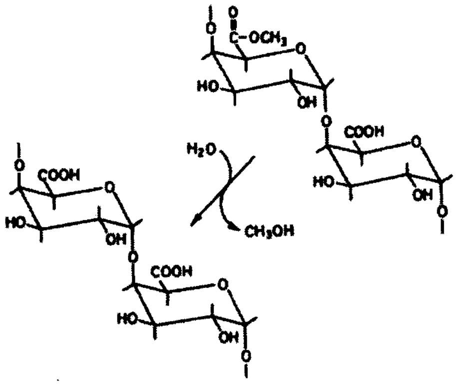
4.1.5.4.4 α-دكسترين إندو-6,1-α-غلوكوزيداز (بولولاناز) *α*-Dextrin Endo-1,6-*α*-glucosidase (pullulanase)

يُحلمه هذا الإنزيم الروابط 6,1-*α*-D-الغلوكوزيدية في عديدات السكاريد، مثلاً، في الأميلوبكتين، وغليكوجين، وبولولان. وتُشكل شدف الأميلوز الخطية من الأميلوبكتين.

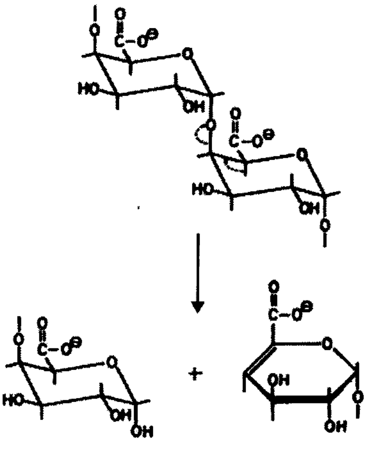
2.5.4.4 الإنزيمات الحالّة للبكتين Pectinolytic Enzymes

تُهاجَمُ البكتينات (قارن 13.4.4.4) في الأغذية النباتية بسلسلة من الإنزيمات. وهناك تمييز بين:

- استراز بكتين الذي يحدث على نطاق واسع في النباتات والأحياء الدقيقة وينـــزع ميثيل البكتين إلى حمض البكتيك (الصيغة 166.4).
- الإنزيمات التـــي تهاجم الرابطة الغليكوزيدية في عديدات غالاكتورونيدات (الجدول 28.4). وتشمل هذه الإنزيمات الهيدرولازات والليّازات التـــي تحفز تفاعل الإزالة المفروق (انظر الصيغة 167.4). تؤدي الرابطة المزدوجة المتشكلة في المنتج للتفاعل الأخير المذكور إلى تزايد الامتصاص عند 235 nm.



(166.4)



(167.4)

يمكن أن تقسم المجموعة الثانية أيضاً وفقاً للركيزة (بكتين أو حمض البكتيك) ولمقر الهجوم (إندو-/أكزو-إنزيم) أو (داخلي-/خارجي-إنزيم)، كما هو مبين في (الجدول 28.4). تزيل الإندو- الإنزيمات البلمرةَ وتنقصُ بسرعة لزوجة محلول البكتين.

توجد إنزيمات عديد غالاكتوروناز في النباتات والأحياء الدقيقة. تُحفَّزُ هذه الإنزيمات بـــ NaCl وكذلك ببعض أيونات Ca^{2+}.

يتم إنتاج بكتين ليّاز وبكتات ليّاز فقط من قبل الأحياء الدقيقة. وتُحفز بأيونات Ca^{2+} واختلاف قيم pH المثلى (9.5-8.5 pH) عن القيم المثلى لعديدات غالاكتورونازا (6.5-5 pH).

الجدول 28.4: الإنزيمات التي تشطر البكتين وحمض البكتيك

الإنزيم	رقم EC	الركيزة
Polygalacturonase	3.2.1.15	
Endo-polymethyl galacturonase		Pectin
Endo-polygalacturonase		Pectic acid
Exo-polygalacturonase	3.2.1.67	
Exo-polymethyl galacturonase		Pectin
Exo-polygalacturonase		Pectic acid
Pectin lyase	4.2.2.10	
Endo-polymethyl galacturonlyase		Pectin
Pectate lyase	4.2.2.2	
Endo-polygalacturonate lyase		Pectic acid
Exo-polygalacturonate lyase	4.2.2.9	Pectic acid

3.5.4.4 إنزيمات سلّولاز/سلّولازات Cellulases

إن الحلمهة الكاملة للسلولوز غير الذواب، البلوري المكروي هي عملية معقدة. لهذا السبب، تنتج أحياء دقيقة معينة جسيمات تُدعى سلوزومات Cellusomes (الوزن الجزيئي تقريباً 10^6). وتتفكك هذه الجسيمات أثناء العزل بسرعة إلى الإنزيمات، التي تؤازر عملية تدرك السلولوز، وهناك مكونات من بين الأمور الأخرى، تدعم ربط الركيزة. تدخل ثلاثة إنزيمات على الأقل في عملية تدرك السلولوز إلى سيلّوبيوز وغلوكوز:

$$\text{سلولوز} \xrightarrow[C_1]{C_x} \text{سيلوبيوز} \xrightarrow{\text{سيلوبياز}} \text{غلوكوز} \qquad (168.4)$$

كما هو مبين في (الجدول 29.4) إن العوامل C_1 وC_X، التي وجدت على أنها endo- وexo-4,1-β-غلوكانازات على التوالي، تُحلل السلولوز إلى سيلّوبيوز. ولما كان العامل C_1 يُثبّط بمنتجاته بشكل متزايد، فإنه يحتاج إلى سيلّوبياز حتى لا يصل تحطم السلولوز تلك إلى التوقف التام. ومع ذلك، يتعرض أيضاً سيلوبياز إلى تثبيط المنتج لذلك فإن التدرك السلولوز الكامل ممكن فقط إذا وجد السيلوبياز بكميات كبيرة أو إذا أُزيل بسرعة الغلوكوز المتشكل.

4.5.4.4 إندو-3,1(4)-β-غلوكاناز Endo-1,3(4)-β-glucanase

يُدعى الهيدرولاز هذا أيضاً لاميناريناز ويحلمه 3,1(4)-β-غلوكانات. يوجد هذا الإنزيم مع إنزيمات سيلولاز، مثلاً، في الشعير النابت، ويدخل في تدرك β-غلوكانات (قارن 2.2.4.2.15) في إنتاج البيرة.

5.5.4.4 إنزيمات هيمسيلولاز/هيميسيلولازات Hemicellulases

يحدث تدرك هيمسيلولوزات أيضاً عن طريق هيدرولازات داخلية وخارجية. وتعتمد نوعية الركيزة على وحدات بناء أحادي السكاريد وعلى نمط الارتباط، مثلاً، إندو-4,1-β-D-زايلاناز، إندو5,1-α-L-أرابيناز. توجد هذه الإنزيمات في النباتات والأحياء الدقيقة، وغالباً جنباً إلى جنب مع السلولازات.

6.4.4 تحليل عديدات السكاريد Analysis of Polysaccharides

يلعب الاستعراف والتعيين الكمي لعديدات السكاريد دوراً في فحص عوامل الثخانة والمواد اللدنة balast... الخ.

1.6.4.4 عوامل الثخانة Thickening agents

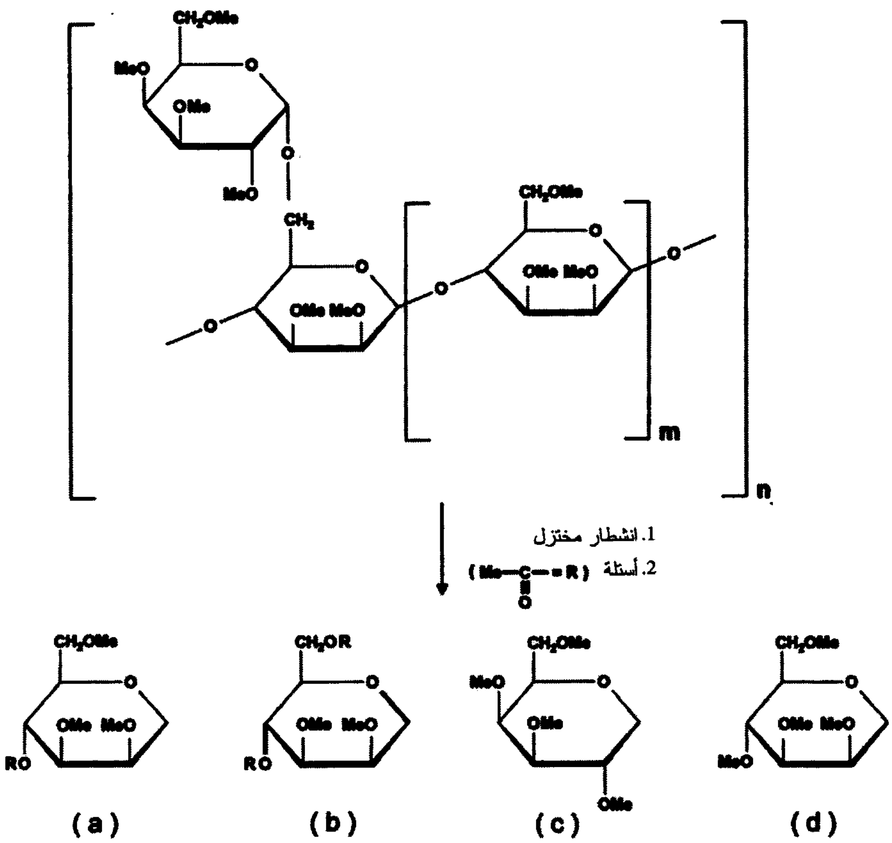
يجب أن تُكثف عوامل الثخانة، أولاً حيث يتم تعديل الطريقة المستخدمة لهذا الغرض اعتماداً على تركيب الغذاء وعموماً، تستخلص عوامل الثخانة من العينة مُزالة الدهن بالماء الساخن. يُهضم النشا المستخلص بالحلمهة الإنزيمية (α-أميلاز، غلوكوأميلاز). وتُفصل البروتينات بالترسيب (مثلاً، باستعمال حمض سلفوساليسيليك). تُفصل عديدات السكاريد المتبقية في المحلول بالإيثانول. يعطي المخطط الرحلانـــي لعديدات السكاريد المنحلة في دارئة بورات مسحاً أولياً لوجود عوامل الثخانة. فمن الصعب أحياناً استعراف، وبالتالي، التفريق بين عديدات السكاريد المضافة وتلك ذات المنشأ الداخلي الموجودة في العديد من الأغذية. في الحالات البسيطة، يكفي إذا دَعمُ المخطط الرحلانـــي بالتحليل البنيوي. هنا، تكون عديدات السكاريد مُمَثْيَلة مسبقاً (قارن 7.4.2.4)، ومن ثم تُخضع لحلمهة حمضية، وتُرجع بــ بوروهيدريد الصوديوم (قارن 1.4.2.4) وتحول إلى أسيتات ألديتول الممثيلة جزئياً وذلك بأستلة مجموعات-HO (قارن 6.4.2.4).

تُحلل بعدئذ المشتقات للوحدات البنيوية لأحادي السكاريد هذه كيفياً وكمياً بالاستشراب الغازي على أعمدة شعرية. في الحالات الأكثر صعوبة، يُنصح بالفصل التمهيدي لعديدات السكاريد الحمضية والمعتدلة على مبادل أيونـــي. إن معاملة عديدات السكرية بالميثانول أو حلمهة عديدات السكاريد الحاوية حموض يورونية وسكريات منـــزوعة الماء هي حدية بسبب خسارة هذه الوحدات البنيوية/اللبنات المقلقلة.

يُنصح بالانشطار المختزل لعديد السكاريد المثيل مسبقاً كبديل لطيف للحلمهة. في هذه العملية، تتشكل أسيتات ألدويتول منـــزوعة الماء المثيلة جزئياً على النحو المبين في (الشكل 42.4)، باستعمال غالاكتومانان كمثال. يمكن أن تستخلص استنتاجات حول بنية عديد السكاريد من نتيجة التحليل الكيفي والكمي، والتـــي أُنجزت بالاستشراب الغازي/قياس طيف الكتلة. وفي المثال المقدم هنا، ينتج المشتق 4-O-أسيتيل-5,1-منـــزوع الماء-3,2-6ثلاثي-O-ميثيل-D-مانيتول (a في الشكل 42.4) من D-مانوز بروابط4,1-، الوحدة البنيوية للسلسلة الرئيسية. يشير المشتق 6,4-ثنائي-O-أسيتيل-5,1-منـــزوع الماء-3,2-ثنائي-O-ميثيل-Dمانيتول (b) إلى الوحدة البنيوية التـــي تشكل الفرع والمشتق 5,1-منـــزوع الماء-3,2-6,4-رباعي-O-ميثيل-D-غالاكتيتول (c) يشير إلى D-غالاكتوبيرانوز النهائي للسلسلة الجانبية. يظهر المشتق 5,1-منـــزوع الماء-6,4,3,2-رباعي-O-ميثيل-D-مانيتول (d) المنتج بكميات صغيرة نهاية السلسلة الرئيسية المتشكلة من D-مانوبيرانوز. يشير ظهور الغلوكوز في التحليل البنيوي إلى الغلوكانات أو الغلوكانات المعدلة، مثلاً، أنواع النشا المعدّلة أو السلولوزات. ينجز استعراف عوامل الثخانة من هذا النوع بالكشف النوعي عن مكونات مغايرة، مثلاً، أسيتات أو فسفات.

2.6.4.4 الألياف الغذائية Dietary Fibers

إن الطرق الوزنية هي الأسلوب المفضل لتعيين الألياف الغذائية (قارن 2.4.2.15) وفي العينة منـــزوعة الدهن، فإن المكونات القابلة للهضم (4,1-α-غلوكانات، بروتينات) تُحلمه إنزيمياً (α-أميلاز الثابت حرارياً، غلوكوأميلاز، بروتيناز). تبقى بعد التنبيذ، الألياف غير الذوابة في الثمالة. تفصل الأليف الذوابة بالماء في الطافي بالترسيب بالايثانول، والترشيح المستدق أو الديال dialysis. ويستخرج كل من البروتين والمواد المعدنية التـــي لا تزال متبقية مع الألياف الذوابة وغير الذوابة بمساعدة عوامل التصحيح.



الشكل 42.4: إزالة البلمرة المختزلة لغالاكتومانان المثيل مسبقاً (بحسب *Haschemie-Kiwitt* وآخرون، 1996). 1. انشطار مختزل بثلاثي ايثيل سيلان وثلاثي ميثيل سيليل ميثان سلفونات/ثلاثي فلور البور، 2. أسلة بـــ بلا ماء الأسيتيك وN-ميثيل إيميدازول

الجدول 29.4: الإنزيمات سلولاز

رقم EC	الاسم	الاسم المرادف	التفاعل
3. 2. 1. 4	سلولاز	عامل Cx إنزيم CMC[a]، إندو-1,4-β-غلوكاناز	حلمهة داخلية لروابط 1,4-β-D-غلوكوزيدية
3. 2. 1. 91	سلولوز 1,4-β-سيلبيبوزيداز	عامل C_1 أفيسيلاز avicellase	حلمهة خارجية لروابط 1,4-β-D-غلوكوزيدية مع تشكل سيليبيوز من السلولوز أو 1,4-β-غلوكو قليلات السكاريد. يتم الهجوم من النهاية غير المرجعة
3. 2. 1. 21	β-غلوكوزيداز	سيلّوبياز أميغدالاز	حلمهة ثمالات β-D-غلوكوز الطرفية في β-غلوكلنات

[a] CMC: كربوكسي ميثيل سلولوز، يمكن أن تقاس فعالية الإنزيم عن طريق تناقص لزوجة محلول CMC.

5.4 المراجع

Angyal, S.J.: Zusammensetzung und Konformation von Zuckern in Lösung. Angew. Chem. *81*, 172 (1969)
Balser, K.: Celluloseäther. In: Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. edn., Vol. *9*, S. 192. Verlag Chemie: Weinheim. 1975
Banks, W., Muir, D.D.: Structure and chemistry of the starch granule. In: The biochemistry of plants (Eds.: Stumpf, P.K., Conn, E.E.), Vol. *3*, p. 321, Academic Press: New York. 1980
Brouns, F., Kettlitz, B., Arrigoni, E.: Resistanz starch and "the butyrate revolution". Trends Food Sci. Technol. *13*, 251 (2002)
Birch, G.G. (Ed.): Developments in food carbohydrate-1 ff, Applied Science Publ.: London. 1977 ff.
Birch, G.G., Parker, K.J. (Eds.): Nutritive sweeteners. Applied Science Publ.: London. 1982
Birch, G.G., Parker, K.J. (Eds.): Dietary fibre. Applied Science Publ.: London. 1983
Birch, G.G. (Ed.): Analysis of food carbohydrate. Elsevier Applied Science Publ.: London. 1985
Blanshard, J.M.V., Mitchell, J.R. (Eds.): Polysaccharides in food. Butterworths: London. 1979

Ledl, F., Krönig, U., Severin, T., Lotter, H.: Untersuchungen zur *Maillard*-Reaktion. XVIII. Isolierung N-haltiger farbiger Verbindungen. Z. Lebensm. Unters. Forsch. *177*, 267 (1983)

Ledl, F.: Low molecular products, intermediates and reaction mechanisms. In: Amino-carbonyl reactions in food and biological systems (Eds.: Fujimaki, M., Namiki, M., Kato, H.), p. 569, Elsevier: Amsterdam. 1986

Ledl, F., Fritul G., Hiebl, H., Pachmayr, O., Severin, T.: Degradation of *Maillard* products. In: Aminocarbonyl reactions in food and biological systems (Eds.: Fujimaki, M., Namiki, M., Kato, H.). p. 173, Elsevier: Amsterdam. 1986

Ledl, F.: Chemical Pathways of the *Maillard* Reaction. In: The *Maillard* Reaction in Food Processing, Human Nutrition and Physiology (Eds.: Finot, P.A. et al.) p. 19, Birkhäuser Verlag: Basel. 1990

Ledl, F., Schleicher, E.: Die *Maillard*-Reaktion in Lebensmitteln und im menschlichen Körper – neue Ergebnisse zu Chemie, Biochemie und Medizin. Angewandte Chemie *102*, 597 (1990)

Ledl, F., Glomb, M., Lederer, M.: Nachweis reaktiver *Maillard*-Produkte. Lebensmittelchemie *45*, 119 (1991)

Lehmann, J.: Chemie der Kohlenhydrate. Georg Thieme Verlag: Stuttgart. 1976

Loewus, F.A., Tanner, W. (Eds.): Plant carbohydrates I, II. Springer-Verlag: Berlin. 1981/82

Nedvidek, W., Noll, P., Ledl, F.: Der Einfluß des *Strecker*abbaus auf die *Maillard*-Reaktion. Lebensmittelchemie *45*, 119 (1991)

Pagington, J.S.: β-Cyclodextrin and its uses in the flavour industry. In: Developments in food flavours (Eds.: Birch, G.G., Kindley, M.G.), p. 131, Elsevier Applied Science: London. 1986

Pigman, W., Horton, D. (Eds.): The Carbohydrates. 2nd edn., Academic Press: New York. 1970–1980

Pilnik, W., Voragen, F., Neukom, H., Nittner, E.: Polysaccharide. In: Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. edn., Vol. *19*, S. 233, Verlag Chemie: Weinheim. 1980

Preuß, A., Thier, H.-P.: Isolierung natürlicher Dickungsmittel aus Lebensmitteln zur capillargaschromatographischen Bestimmung. Z. Lebensm. Unters. Forsch. *176*, 5 (1983)

Radley, J.A. (Ed.): Starch production technology. Applied Science Publ.: London. 1976

Rees, D.A.: Polysaccharide shapes. Chapman and Hall: London. 1977

Reilly, P.J.: Xylanases: structure and function. Basic Life Sci. *18*, 111 (1981)

Rodriguez, R., Jimenez, A., Fernandez-Bolanos, J., Guillen, R., Heredia, A.: Dietary fibre from vegetable products as source of functional ingredients. Trends Food Sci. Technol. *17*, 3 (2006)

Salunkhe, D.K., McLaughlin, R.L., Day, S.L., Merkley, M.B.: Preparation and quality evaluation of processed fruits and fruit products with sucrose and synthetic sweeteners. Food Technol. *17*, 203 (1963)

Scherz, H., Mergenthaler, E.: Analytik der als Lebensmittelzusatzstoffe verwendeten Polysaccharide. Z. Lebensm. Unters. Forsch. *170*, 280 (1980)

Scherz, H.: Verwendung der Polysaccharide in der Lebensmittelverarbeitung. In: Polysaccharide.

Büser, W., Erbersdobler, H.F.: Carboxymethyllysine, a new compound of heat damage in milk products. Milchwissenschaft *41*, 780 (1986)

Davidson, R.L. (Ed.): Handbook of water-soluble gums and resins. McGraw-Hill Book Co.: New York. 1980

Ebert, G.: Biopolymere. Dr. Dietrich Steinkopff Verlag: Darmstadt. 1980

Erlingen, R.C., Delcour, J.A.: Formation, analysis, structure and properties of type III enzyme resistant starch. J. Cereal Sci. *22*, 129 (1995)

Friedman, M.: Food browning and its prevention: An Overview. J. Agric. Food. Chem. *44*, 631 (1996)

Galliard, T. (Ed.): Starch: Properties and Potential. John Wiley and Sons: Chichester. 1987

Gidley, M.J., Cooke, D., Darke, A.H., Hoffmann, R.A., Russell, A.L., Greenwell, P.: Molecular order and structure in enzyme-resistant retrograded starch. Carbohydrate Polymers *28*, 23 (1995)

Glomb, M.A., Monnier, V.M.: Mechanism of protein modification by glyoxal and glycolaldehyde, reactive intermediates of the Maillard reaction. J. Biol. Chem. *270*, 10017 (1995)

Guadagni, D.G., Maier, V.P., Turnbaugh, J.G.: Effect of some citrus juice constituents on taste thresholds for limonine and naringin bitterness. J. Sci. Food Agric. *24*, 1277 (1973)

Henle, T., Zehetner, G., Klostermeyer, H.: Fast and sensitive determination of furosine. Z. Lebensm. Unters. Forsch. *200*, 235 (1995)

Henle, T., Schwarzenbolz, U., Klostermeyer, H.: Detection and quantification of pentosidine in foods. Z. Lebensm. Unters. Forsch. *204*, 95 (1997)

Hill, R.D., Munck, L. (Eds.): New approaches to research on cereal carbohydrates. Elsevier Science Publ.: Amsterdam. 1985

Hofmann, T.: Characterization of the chemical structure of novel colored Maillard reaction products from furan-2-carboxaldehyde and amino acids. J. Agric. Food Chem. *46*, 932 (1998)

Hofmann, T.: 4-Alkylidene-2-imino-5-[4-alkylidene-5-oxo-1,3-imidazol-2-inyl]azamethylidene-1,3-imidazolidine. A novel colored substructure in melanoidins formed by Maillard reactions of bound arginine with glyoxal and furan-2-carboxaldehyde. J. Agric. Food Chem. *46*, 3896 (1998)

Hofmann, P., Münch, P., Schieberle, P.: Quantitative model studies on the formation of aroma-active aldehydes and acids by Strecker type reactions. J. Agric. Food Chem. *48*, 434 (2000)

Hough, L., Phadnis, S.P.: Enhancement in the sweetness of sucrose. Nature *263*, 800 (1976)

Jenner, M.R.: Sucralose. How to make sugar sweeter. ACS Symposium Series *450*, p. 68 (1991)

Kiwitt-Haschemie, K., Renger, A., Steinhart, H.: A comparison between reductive-cleavage and standard methylation analysis for determining structural features of galactomannans. Carbohydrate Polymers *30*, 31 (1996)

Ledl, F., Severin, T.: Untersuchungen zur *Maillard*-Reaktion. XIII. Bräunungsreaktion von Pentosen mit Aminen. Z. Lebensm. Unters. Forsch. *167*, 410 (1978)

Ledl, F., Severin, T.: Untersuchungen zur *Maillard*-Reaktion. XVI. Bildung farbiger Produkte aus Hexosen. Z. Lebensm. Unters. Forsch. *175*, 262 (1982)

Voragen, A.G.J.: Technological aspects of functional food-related carbohydrates. Trends Food Sci. Technol. *9*, 328 (1998)
Waller, G.R., Feather, M.S. (Eds.): The *Maillard* reaction in foods and nutrition. ACS Symposium Series 215, American Chemical Society: Washington, D.C. 1983
Wells-Knecht, K.J., Brinkmann, E., Baynes, J.W.: Characterization of an imidazolium salt formed from glyoxal and N-hippuryllysine: a model for Maillard reaction crosslinks in proteins. J. Org. Chem. *60*, 6246 (1995)
Whistler, R.L. (Ed.): Industrial gums. 2nd edn., Academic Press: New York. 1973
Willats, W.G.T., Knox, J.P., Mikkelsen, J.D.: Pectin: new insights into an old polymer are starting to gel. Trends Food Sci. Technol. *17*, 97 (2006)
Yaylayan, V.: In search of alternative mechanisms for the *Maillard* reaction, Trends Food Sci Technol *1*, 20 (1990)
Eigenschaften und Nutzung (Hrsg.: Burchard, W.), S. 142, Springer-Verlag: Berlin. 1985
Scherz, H., Bonn, G.: Analytical Chemistry of Carbohydrates, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1998
Schweizer, T.F.: Fortschritte in der Bestimmung von Nahrungsfasern. Mitt. Geb. Lebensmittelunters. Hyg. *75*, 469 (1984)
Shallenberger, R.S., Birch, G.G.: Sugar chemistry. AVI Publ. Co.: Westport, Conn. 1975
Shallenberger, R.S.: Advanced sugar chemistry, principles of sugar stereochemistry. Ellis Horwood Publ.: Chichester. 1982
Sutherland, I.W.: Extracellular polysaccharides. In: Biotechnology (Eds.: Rehm, H.-J., Reed, G.), Vol. 3, p. 531, Verlag Chemie: Weinheim. 1983
Szente, L., Szeijtli, J.: Cyclodestrins as food ingredients. Trends Food Sci Technol. *15*, 137 (2004)
Von Sydow, E., Moskowitz, H., Jacobs, H., Meiselman, H.: Odor – Taste interaction in fruit juices. Lebensm. Wiss. Technol. *7*, 18 (1974)

5. مركبات الرائحة Aroma Compounds

1.5 تمهيد Foreword

1.1.5 وصف المفهوم Concept Delineation

إن تآثر الذوق والرائحة والقوام، عندما يستهلك الغذاء يعطي إحساساً عاماً أفضل ما يُعبَّر عنه بكلمة flavor الانكليزية. لا يوجد في اللغة الألمانية وبعض اللغات الأخرى تعبير يفي بالغرض لمثل هذا المفهوم الشامل والواسع. تأتـي مركبات النكهة من صنفين رئيسين: الصنف الأول *مسؤول عن الطعم* والآخر *المسؤول عن الرائحة*، وغالباً ما يدعى هذا الأخير مركبات الرائحة Aroma، ومن الجدير بالذكر وجود مركبات تزود بالأحساسين معاً. تكون المركبات المسؤولة عن الطعم غالباً غير طيارة عند درجة حرارة الغرفة لذلك تتآثر فقط مع مستقبلات الطعم المتوضعة داخل البراعم الذوقية في اللسان. وإن الإدراك الحسي للطعوم الأربعة الأساسية الهامة تقدمه الطعوم الحلو والحامض والمر والمالح من خلال مركبات ذات صلة والتـي تم تغطيتها في أقسام منفصلة في الكتاب على سبيل المثال (قارن 10.8، 3.22، 6.2.1، 3.3.1، 3.2.4 و8.8). (في حين) يثير الغلوتامات النوع الخامس من أنواع الطعم الرئيسة (انظر 1.6.8).

أما *المواد المسؤولة عن الرائحة* فتكون طيارة حيث يصار إلى التحسس بها من خلال مواقع مستقبلة الرائحة في عضو حاسة الشم متمثلة بأنسجة الأنف الشمية الموجودة في التجويف الأنفي. تصل هذه المركبات إلى المستقبلات لدى الاستنشاق مباشرة عبر الأنف وتدعى الحالة هذه (الكشف الأنفي المباشر orthonasal detection) وبشكل غير مباشر عبر الحلق بعد تحررها أثناء المضغ وهذا ما يعرف بالكشف الأنفي الخلفي والرجوعي (retronasal) غير المباشر. يجب تطبيق مفهوم مواد الرائحة، كما هي الحال لمفهوم مواد الطعم، ببعض من الحرية وذلك لدى الأخذ في الحسبان أن مركب ما قد يسبب رائحة أو طعماً مميزاً لغذاء معين قد يكون هو عينه المسبب لرائحة أو طعم معيبين لغذاء آخر، مشكلاً ما يدعى النكهة الرديئة off-flavor.

2.1.5 تأثير مركبات الرائحة الطبيعية Impact Compounds of Natural Aromas

توجد المواد الطيارة في الغذاء بتراكيز منخفضة جداً (حوالي 10-15 ملغ/كغ)، ولكنها بالمقابل تتنوع لتشمل عدداً كبيراً من المكونات. إن الأغذية المصنعة بمعالجات حرارية فقط كما هي الحال في القهوة أو مترافقة مع اختمار كما هي الحال في الخبز والبيرة والكاكاو أو الشاي تحوي أكثر من 800 مركب طيار. وتحوي الفواكه والخضار أيضاً تنوعاً كبيراً من هذه المركبات.

صُنفت جميع المركبات الطيارة وفق نوع المركب والوسط الغذائي الذي يحتويها ونُشرت في مجموعة جداول (*Nijssen, L.* *M.* et al.، 1999). إن حوالي 7100 مركب في أكثر من 450 غذاء وضعت في قوائم في طبعة عام 1999 ويمكن الحصول عليها كنسخة الكترونية عبر الشبكة الالكترونية.

إن عدداً محدوداً من جميع المركبات الطيارة فقط هو هام للرائحة. وإن المركبات التـي تعد كمواد رائحة مبدئياً هي تلك التـي توجد في الغذاء بتراكيز أعلى من عتبة الرائحة أو من عتبة التذوق ("قيمة الرائحة" 4.1.5). أما المركبات الموجودة بتراكيز أخفض فهي تسهم والحالة هذه في الرائحة عندما تتجاوز تراكيز مزائجها قيمة العتبة المنشودة (على سبيل المثال: فعل

الإضافات انظر 11.2.3، 8.7.1.20، 4.3.1.21).

من بين مواد الرائحة يجب أن يعطى انتباه خاص لتلك المركبات التـــي تزود الطعام بصفات الرائحة وهي بالتالي تدعى مركبات الرائحة المفتاحية مركبات الرائحة الغارزة للخواص، ويوضح (الجدول 1.5) أمثلة عن ذلك.

الجدول 1.5: أمثلة عن مركبات رائحة مفتاحية

المركب	الرائحة	الوجود
(R)- الليمونين	شبيه الليمون	شراب البرتقال
(R)-1-بارا-المنثن-8-ثيول	شبيه الليمون الهندي	شراب الليمون الهندي
البنـــزألدهيد	مر- شبيه اللوز	اللوزيات - الكرز - الخوخ
النيرال-الجيرانيال	شبيه الكباد والليمون	الليمون
1-(بارا-هيدروكسيد-فنيل)-3-البوتانون كيتون توت العليق	شبيه توت العليق	الفراولة
(R)-(-)-1-الاوكتن-3-ول	شبيه الفطر	الفطور وجبنة الكامبيريه
(E,Z)-6,2-النونادينيال	شبيهٌ الخيار	الخيار
الجيوسمين	أرضي-ترابـــي	الشمندر
مفروق-5-ميتيل-2-الهبتن-4-ون (كيتون البندق)	شبيه المكسرات	ثمرة البندق
2-الفورفيريل تيول	محمص	القهوة
4-هيدروكسيد-5,2-ثنائي متيل-3(2H)-الفورانون	شبيه الكراميل	البسكويت - البيرة الغامقة - القهوة
2-استيل-1-البيرولين	محمص	قشرة رغيف الخبز الأبيض

تَقدَّمَ مَفهومُ التفريق بين مركبات الرائحة والمركبات الطيارة الباقية في حالة الأغذية الهامة تقدماً ملحوظاً. عرضت المفاهيم الهامة ذات الصلة في القسم الخاص بالرائحة في الفصول المعنية.

الجدول 2.5: قيم عتبة الرائحة في الماء لبعض مركبات الرائحة عند الدرجة (20°م).

المركب	قيمة العتبة (mg/l)
Ethanol	100
Maltol	9
Furfural	3.0
Hexanol	2.5
Benzaldehyde	0.35
Vanillin	0.02
Raspberry ketone	0.01
Limonene	0.01
Linalool	0.006
Hexanal	0.0045
2-Phenylethanal	0.004
Methylpropanal	0.001
Ethylbutyrate	0.001
(+)-Nootkatone	0.001
(-)-Nootkatone	1.0
Filbertone	0.00005
Methylthiol	0.00002
2-Isobutyl-3-methoxypyrazine	0.000002
1-p-Menthene-8-thiol	0.00000002

3.1.5 قيمة العتبة Threshold Value

تعرف عتبة الرائحة (أو ما يدعى أيضاً عتبة التمييز recognition threshold) بأنها أخفض تركيز لمركب يكفي تماماً لتمييز

رائحته، في حين تعرف عتبة الكشف المنخفضة بأنها التركيز الذي يكون عنده المركب قابلاً للكشف ولكن نوعية رائحته لا يمكن إثباتها بشكل دقيق لا يكتنفه الالتباس. تعين قيمة العتبة غالباً من خلال الشم (القيمة المعينة بالكشف الأنفي المباشر) ومن خلال تذوق العينة (القيمة المعينة بالكشف الأنفي الرجوعي غير المباشر). ولكن مع بعض الاستثناءات تعطى فقط قيم الكشف الأنفي المباشر في هذا الفصل. وفي الحقيقة، يُرى من مثال مركبات الكربونيل كم يكون الفرق كبيراً بين عتبة منطقة مقدم الأنف ومنطقة خلف الأذن (قارن 9.1.2.7.3).

تسمح بيانات قيم تراكيز العتبة بمقارنة شدة أو قدرة مواد الرائحة. وتوضح الأمثلة الموضحة في (الجدول 2.5) إن الفروق الكبيرة الموجودة بين مركبات الرائحة الفردية وبعضها يمكن أن تختلف بمقدار عدة أضعاف.

يعد مركب النوتكاتون وهو أحد مركبات الرائحة الأساسية في زيت قشر الليمون الهندي (قارن 3.6.2.1.18) مثلاً جلياً يوضح مدى التباين الهام والمعتد في شدة الرائحة بين متخايلي هذا المركب (متصاوغين ضوئيين) (قارن 5.2.5 و4.2.3.5) وبالتالي أحياناً في نوعية الرائحة أو خواصها.

الجدول 3.5: تأثير مركب 4-هيدروكسي-5,2-ثنائي متيل-3(2H) الفورانون (HD3F) في عتبة الرائحة لمواد الرائحة في الماء.

المركب	قيمة العتبة (µg/1)		نسبة
	I[a]	II[b]	I إلى II
4-Vinylguaiacol	100	90	≈1
2,3-Butanedione	15	105	7
2,3-Pentanedione	30	150	5
2-Furfurylthiol	0.012	0.25	20
β-Damascenone	2×10^{-3}	0.18	90

[a] I عتبة الرائحة للمركب في الماء.
[b] II عتبة الرائحة للمركب في محلول مائي من HD3F بتركيز (6.75 ملغ/ل، قيمة رائحة A = 115) مرتفع كما هو الحال في شراب القهوة.

تعتمد تراكيز العتبة (قيم) لمركبات الرائحة بضغط بخارها الذي يتأثر بدوره بعاملي درجة الحرارة والوسط، وتؤدي التآثرات مع مواد منتجة للرائحة أخرى تزايداً كبيراً في عتبات الرائحة. شُرح مقدار هذا التأثير بالاستعانة بنموذج تجريبي يعين فيه عتبات الرائحة لمركبات في الماء بوجود وبغياب مركب 4-هيدروكسي-5,2-ثنائي ميتل-3(H2)- الفورانون (HD3F). توضح النتائج (الجدول 3.5) عدم وجود أي تأثير لمركب HD3F في قيمة العتبة لمركب 4-فينيل الغواياكول في حين يؤدي حضور المركب HD3F إلى تزايد في القيم العائدة لمركبات رائحة أخرى. يكون هذا التأثير أعظمياً في حالة مركب β-الداماسينون وهذا ما يوضحه ازدياد قيمة العتبة بعامل مقداره 90. يعرض هذا الكتاب أمثلة أخرى يوضح من خلالها تزايد عتبة الرائحة لمركب لدى تأثير مواد أخرى منتجة للرائحة وذلك بمقارنة لقيم العتبة في الماء والبيرة (الجدول 4.5) وأيضاً في الماء وفي محلول مائي للايتانول (قارن 9.6.2.20).

الجدول 4.5: مقارنة لقيم العتبة[a] في الماء والبيرة

المركب	العتبة (ملغ/كغ) في	
	الماء	البيرة
n-Butanol	0.5	200
3-Methylbutanol	0.25	70
Dimethylsulfide	0.00033	0.05
(E)-2-Nonenal	0.00008	0.00011

[a] رائحة وطعم.

4.1.5 قيمة الرائحة Aroma Value

كما أشير آنفاً يمكن أن تُسهم مركبات قيمة رائحتها عالية في شذى الغذاء. تُحسب قيمة الرائحة A_x لمركب ما وفق التعريف:

$$A_x = \frac{c_x}{a_x} \quad (1.5)$$

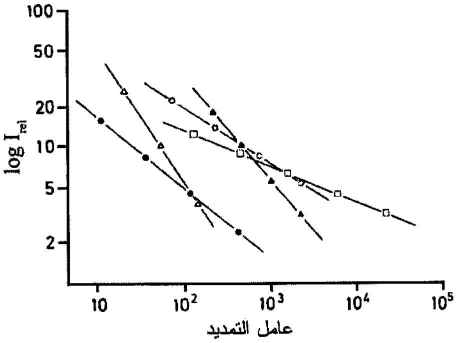
(حيث C_x: تركيز المركب X في الغذاء، a_x: عتبة الرائحة (قارن 3.1.5) للمركب X في الغذاء. وصفت الطرائق المتبعة في استعراف المركبات في القسم 2.2.5.

يزود تقويم المركبات الطيارة على قاعدة قيمة الرائحة في البداية نموذجاً تقريبياً، لأن اعتماد شدة الرائحة على التركيز يجب أن تؤخذ أيضاً في الحسبان. طبقاً للقانون العام والصحيح لـ *Stevens* والخاص بالتنبيه الفيزيولوجي تم صياغة العلامة:

$$E = k \cdot (S - S_o)^n \quad (2.5)$$

E: شدة التمييز k: ثابت، S: تركيز المنبه S_o: تركيز العتبة الخاص بالمنبه.

توضح الأمثلة المعروفة في (الشكل 1.5) أن الأس n وكذلك اعتماد شدة الرائحة على التركيز يمكن أن تتغير جوهرياً. لا يكون مجال هذا التغير ضمن الصف الواحد من المركبات كبيراً فمثلاً تبلغ قيمة $n = 0.50 - 0.63$ للإلكانالات C_4–C_9.

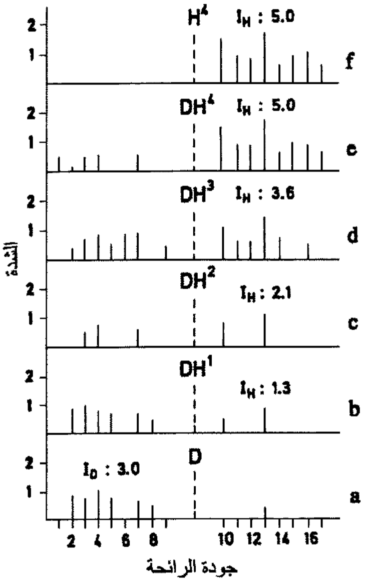


الشكل 1.5: I_{rel}. الشدة النسبية للرائحة (المرجع: n-البوتانول) بدلالة تركيز المنبه (بحسب *Dravnieks*، 1977)
هواء شبع بمواد الرائحة مُدد. •—•—• مركب α-البنين، o—o—o بمركب الأستر المتيلي لحمض 3-البوتيريك، Δ–Δ–Δ بمركب حمض الهكسانويك، ♦–♦–♦ مركب 4,2-هكسادينال، □–□–□ بمركب هكسيل أمين.

يجدر بالذكر وجود أفعال إضافية يصعب تقويمها ويجب أخذها في الحسبان. زودت فحوصات المزائج بمعلومات تمهيدية، حيث وضحت أنه بالرغم من تزايد شدة الرائحة لمزائج المركبات المتشابهة في سمة رائحتها ولكن تبقى شدة المزيج غالباً أقل من مجموع شدات المركبات المكونة له (قارن 1.1.2.3). أما بالنسبة للمواد التـــي تختلف بميزة شذاها اختلافاً واضحاً ومع ذلك يكون سيماء الرائحة odor profile للمزيج حاصل سيماء الرائحة لمكوناته فقط عندما تكون شدات الرائحة لهذه المكونات تقريباً متساوية، وعندما تكون نسبة التركيز بشكل تسيطر فيه شدة الرائحة لمكون واحد، يكون والحالة هذه هو المعين بشكل كبير أو كامل لسيماء الرائحة للمزيج.

وكمثال عن ذلك مركبـــي (E)-2-الهكسينال و(E)-2-الديكينال واللذين يملكان سيماء رائحة مختلفة بشكل واضح (الشكل a2.5 وf2.5). عندما تكون نسبة شدات الرائحة تقريباً واحدة فإن سمات الرائحة لكلا الألدهيدين يمكن تمييزها في سيماء الرائحة للمزيج (الشكل d2.5)، ولكن عندما تكون شدة الرائحة لمركب الديكانال هي المسيطرة (الشكل b2.5) أو

تلك لمركب الهكسانال (الشكل e2.5) فإن مسحة خاصة تسود بروفيل المزيج.



الشكل 2.5: سيماء الرائحة لمركب (E)-2-الديكانال (D)، لمركب(E)-2-الهكسانال (H) ولمزيج الألدهيدات (بحسب *Willcox* and *Laing*، 1983) درست التراكيز التالية مقدرة (ملغ/كغ) منحلة في ثنائي-2-ايتيل هكسيل فتالات 50 (D) 2 (H^1) 3.7 (H^2) 11 (H^3) 33(H^4).
I_D وI_H: شدة الرائحة لكل تركيز من (E)-2-الديكانال و(E)-2-الهكسانال. نوعية الرائحة: **1** دافئ؛ **2** شبيه الغسل النظيف؛ **3** ورق مقوى؛ **4** زيتـــي دسم؛ **5** تَفِهُ المذاق؛ **6** طلائي (دهان)؛ **7** شمعي (شمعة)؛ **8** زنخ؛ **9** بقة نَتِنَة؛ **10** فاكهي؛ **11** تفاح؛ **12** اللوز؛ **13** عشبـــي، أخضر؛ **14** لاذع، حاد؛ **15** حلو؛ **16** موز؛ **17** زهور. يفصل الخط المتقطع نوعية الرائحة لكلِّ مركب (E)-2- الديكانال (الجهة اليسرى) و(E)-2-الهكسانال.

يعطي المزيج في (الشكل c2.5) سيماء رائحة جديدة لأن الميزات المحددة والواضحة لمركب الديكينال (تفه المذاق الشبيه بالطلاء، الزنخ) ولمركب الهكسينال (شبيه التفاح، اللوز، حلو) لم يعد بالإمكان تمييزها. تبين الأمثلة بوضوح بأن سيماء رائحة الغذاء الحاوي على نفس مركبات الرائحة يمكن أن تتباين بشكل تام بسبب الفروقات الكمية. مثلاً أي تغييرات في طريقة التحضير أو عملية الانتاج التـــي تسبب تبدلاً في تراكيز مركبات الرائحة يمكن أن تؤدي إلى تداخل في التوازن بشكل يتم فيه الحصول على سيماء رائحة بخصائص غير مالوفة.

5.1.5 النكهات الرديئة، فساد الغذاء Off-Flavors, Food Taints

تنشأ النكهة الرديئة من خلال مواد رائحة غريبة غير موجودة عادة في الغذاء ومن خسارة مركبات الرائحة المفتاحية أو من تغيرات في نسبة تراكيز مواد الرائحة الفردية. يصف (الشكل 3.5) أسباب عيوب الرائحة في الغذاء فلدى وجود ملوث كريه الرائحة الذي يدخل وسط الغذاء عن طريق الهواء أو الماء ويعانـــي بعدها عملية إغناء فقد يكون من الصعب جداً والحالة هذه تعيين مصدره لأن حد التركيز التـــي تسمح بتمييزه وإدراكه لم يُتجَاوز إلا بعد مرحلة الإغناء. يوضح (الجدول 5.5) أمثلة لبعض النكهات الرديئة التـــي يمكن أن تنشأ أثناء معالجة الغذاء وتخزينه. ويتضمن أمثلة عن مستقلبات جرثومية يمكن أن تسبب نكهات رديئة شبيه رائحة زريبة الخنازير وترابـــي موحل نذكر منها. السكاتول Skatole (I: شبيه البراز 10 ميكروغرام/كغ*)، 2-ميتل ايزو البورنيول (II: ترابـــي موحل، 0.03 ميكروغرام/كغ*) والجيوسمين (III ترابـــي (–) :0.01

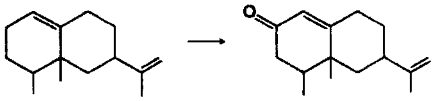
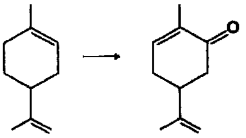
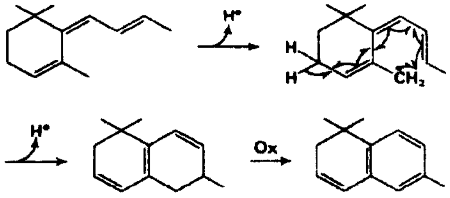
* عتبة الرائحة في الماء

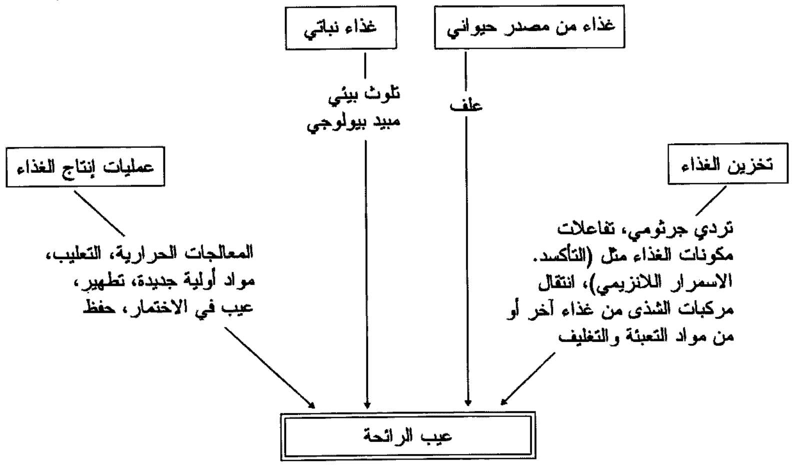
ميكروغرام/كغ* و(+): 0.08 ميكروغرام/كغ*).

I II

(3.5) I II

الجدول 5.5: "النكهة الكريهة" في المنتجات الغذائية.

الناتج الغذائي	الرائحة الكريهة	السبب
الحليب	نكهة ضوء الشمس	التأكسد الضوئي لمركب الميتيونين إلى الميتيونال (موجود الريبوفلافين بوصف محسس)
مسحوق الحليب	شبيه الفاصولياء	ارتفاع مستوى O_3 في الهواء: التحلل الأوزونـــي -15,8 و-15,9 لحمض ايزو اللينوليئيك إلى 6- مفروق النونينال
مسحوق الحليب	غرائي	تدرك التربتوفان إلى اورتو أمينو الأسيتوفينون
دسم الحليب	معدنـــي	تأكسد ذاتـــي للحموض الدسمة البنتانـــي والهكسانـــي إلى اوكتا-1 مقرون-5-دين-3-ون
منتجات الحليب	شبيه الشعير النابت	اختمار غير صحيح بواسطة عقدية اللاكتيس المكورات العقدية اللبنية نويع المالتيجين streptococcus lactis, var maltigenes تشكل فنيل الأسيت ألدهيد و2-فنيل الايتانول من الفنيل آلانين.
البازلاء المجمدة	شبيه التبن	الألدهيدات المشبعة وغير المشبعة، أوكتا-5,3-دين-2-أون، 3-ألكيل-2-متوكسي البيرازين، الهكسانال
عصير البرتقال	مسحة الليمون الهندي	التأكسد المحفز معدنياً أو التأكسد الضوئي لمركب الفالنسين إلى النوتكاتون 
عصير البرتقال	مسحة التربين	تأكسد لـــ الليمونين إلى الكارفون 
عصير لفاكهة ثمرة الالام	زوال النكهة أثناء البسترة	تأكسد مركب (6-مفروق-'2-مفروق)-6-(بوتا-'2-اينيدليدن)-5,5,1-ثلاثي متيل حلقي الهكسار-1-ين إلى 6,1,1- ثلاثي متيل-2,1-ثنائي هيدروالنفتالين: 
البيرة	نكهة ضوء الشمْس	التحلل الضوئي لمركب الهومولون تفاعل أحد منتجات التدرك مع سولفيدالهيدروجين مشكلاً المركب 3-ميتيل-2-بوتن-1-تيول
البيرة	السمة الفينولية	اختمار غير كامل: نزع كربوكسيل حمض هيدروالسيناميك (هيدرو حمض القرفة) بوساطة *Hafnia protea*



الشكل 3.5: أسباب خلل الرائحة في الغذاء

يملك 6,4,2-ثلاثي كلور الأنيسول (IV) عتبة رائحة منخفضة (شبيه العفن: 5-3.10 ميكروغرام/كغ، ماء) والذي يعد مثالاً عن مادة ذات رائحة كريهة (قارن 7.2.20) تنتج من تدرك فطري ومتيلة المضاد الفطري خماسي كلورالفينول.

يمكن إلى حد ما حجب مواد الرائحة غير المرغوبة بوساطة أخرى نموذجية. وإن العتبة التـــي تصبح فوقها الرائحة الكريهة واضحة يمكن أن تزيد كثيراً في الغذاء مقارنة بالماء بوصفه حامل مثال: حتـــى 0.2 ميكروغرام/كغ 6,4,2-ثلاثي كلور الأنيسول في الفاكهة الجافة.

2.5 تحليل الرائحة Aroma Analysis

تتألف مواد الرائحة من أصناف متنوعة جداً من المركبات ويملك بعضها فاعلية عالية وتتوافر في الغذاء بتراكيز منخفضة جداً ولذلك غالباً ما يواجه التحليل الكمي والكيفي لها صعوبات جمة. وتُوجد صعوباتٌ أخرى تواجه استعراف مركبات الرائحة وتوضيح بنيتها الكيمائية وتمييز خصائصها الحسية. يمكن أن تخدم نتائج تحليل الرائحة كدليل موضوعي في عمليات إنتاج الغذاء من خلال تقويم الملائمة لخطوات تصنيع فردية ولتقويم نوعية المادة الأولية والمتوسطة والمنتجات النهائية. أدت الاستقصاءات حول مركبات الرائحة إلى فتح إمكانية تنكيه الغذاء بمواد محضرة تركيبياً ولكنها مثيلة للموجودة في الطبيعة أو ما يسمى بالنكهات المطابقة للمواد الطبيعية "nature identical flavors" (قارن 5.5).

إن توضيح مركبات الرائحة لأي غذاء تنفذ بشكل مرحلي ويستعمل لهذا الغرض التحاليل الآلية والحسية التالية:

- عزل المركبات الطيارة.
- تفريق مركبات الرائحة عن المكونات المتبقية من الجزء الطيّار بتحاليل التخفيف.
- التركيز والاستعراف.
- التحليل الكمي وحساب قيمة الرائحة.
- محاكاة الرائحة اعتماداً على النتائج التحليلية.
- تجارب حذف.

1.2.5 عزل مركبات الرائحة Aroma Isolation

يراعى لدى التحليل الكمي الانتقاء السليم لكمية المادة الأولية التـــي تسمح بالكشف عن مركبات الرائحة الموجودة

بتراكيز منخفضة جداً من (مرتبة ppb) ولكنها تسهم بشكل معتبر في الرائحة حتى عند عتبات رائحة منخفضة يجب أن تُعزل المركبات الطيارة من الغذاء باستعمال طرائق لطيفة بسبب ظهور مشاكل خادعة ناتجة عن تفاعلات ذكرت في (الجدول 6.5) تعانـــي بعض أنواع الاغذية مشاكل إضافية ناتجة عن احتوائها أنزيمات عالية الفعالية التـــي يمكن أن تغير الرائحة. يشطر أنزيم الهدرولاز على سبيل المثال لدى مجانسة الفواكه والخضار المكونات الاسترية للرائحة، في حين يُغنـــي أنزيم الليبوأكسجيناز سوية مع أنزيم هيدروبيروكسيدلياز الرائحة من خلال تشكيل مركبات طيارة جديدة. ولتجنب حدوث مثل هذه التداخلات لدى تفتيت النسج يتم اللجوء إلى استعمال مثبطات أنزيمية مثل $CaCl_2$ أو عند الإمكانية تحضير سريع للعينة، ومن المفيد في بعض الحالات تثبيط التفاعلات المحفزة أنزيمياً بإضافة الميتانول أوالإيتانول، يمكن أن يؤدي هذا من ناحية ثانية إلى تغير في الرائحة يعود إلى تشكل الآسترات والآستالات من الحموض والألدهيات على الترتيب.

الجدول 6.5: التغيرات المحتملة في الرائحة أثناء عزل المركبات المتطايرة.

التفاعل
أنزيمياً
1. حلمهة الأسترات (قارن 1.7.3)
2. التشطر المؤكسد للحموض غير المشبعة (قارن 3.2.7.3)
3 .هدرجة الألدهيدات (قارن 1.2.3.5)
لا أنزيمياً
4. حلمهة الغليكوزيدات (قارن 4.2.3.5 و4.4.8.3)
5. لاكتونات من هيدروكسي الحموض
6. حَلْقَنَة ثنائي وثلاثي ومتعدد الكحول (قارن 4.2.3.5)
7. نزع الماء (تجفاف) وإعادة ترتيب ثالثي-أليل الكحول
8. تفاعلات التيولات والأمينات والألدهيدات (قارن 4.1.3.5) في المركزات
9. إرجاع مركبات ثنائي السولفيد بوساطة الرودكتون من تفاعل ميَّار
10. تشديف الهيدروبيروكسيدات

يحدث في الفاكهة عند قيم pH منخفضة تفاعلات لا أنزيمية وهي التفاعلات 4-7 الموضحة في (الجدول 6.5)، التـــي يمكن أن تؤدي إلى صعوبات ناجمة عن التداخل أثناء عزل مركبات الرائحة. لا يمكن لدى تركيز الأجزاء المعزولة من الأغذية المسخنة وخاصة اللحم استثناء المواد التفاعلية مثل التيولات والأمينات والألدهيدات إذ تتركز بدورها إلى حد يسمح لها بالتكاثف وتشكيل مركبات رائحة حلقية غير متجانسة (التفاعل 8. جدول 6.5).

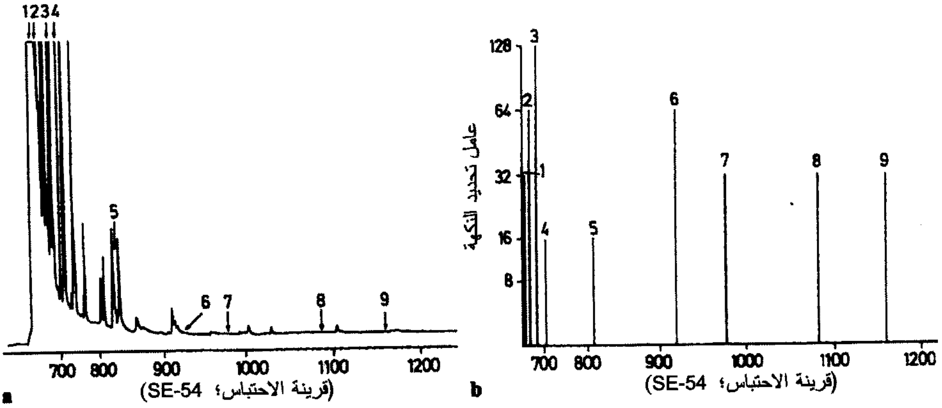
يراعى لدى عزل مركبات الرائحة للأغذية التـــي تدين برائحتها لتفاعل *Maillard* عدم تعريضها لدرجات حرارة أعلى من 50°م إذ يتشكل عند درجات حرارة مرتفعة روائح إضافية مثل التيولات الناتجة غن إرجاع مركبات ثنائي السولفيد بوساطة الردوكتون.

تحوي الدسم والزيوت مركبات هيدروبيروكسيدية منها طيارة وأخرى غير طيارة التـــي تعانـــي تفاعلات تشديف حتـــى عند درجات حرارة حول 40°م.

يضاف إلى ذلك وجود حالات لا يمكن إهمالها أثناء عزل مركبات النكهة وهي قابليتها للارتباط إلى سطح الغذاء الصلب حيث تختلف هذه القابلية لمكونات الرائحة فيما بينها (قارن 4.5).

يمكن الكشف عن مركبات الرائحة الموجودة في الطور الغازي فوق الغذاء بطريقة لطيفة بوساطة *تحليل الفراغ الرأسي headspace analysis* (قارن 3.1.2.5). تكون كميات المادة المعزولة وفق هذه الطريقة صغيرة جداً إلى حد لا تبدي فيه

مركبات رائحة هامة موجودة في الغذاء بتراكيز منخفضة أي إشارات تحسس بعد فصل العينة بطريقة الاستشراب الغازي. تعين هذه المواد فقط من خلال استنشاق تيار الغاز الحامل. إن الفرق في حساسية المكشاف يظهر بوضوح في (الشكل 4.5 آخذين كمثال مركبات الرائحة في قشرة الخبز الأبيض. لا نجد في المخطط الاستشرابـــي (الكروماتوغرام) الغازي أي إشارة لمركبات مثل 2-استيل-1-بيرولين و2-ايتيل-3,5-ثنائي ميتيل البيرازين التـــي تُعد على درجة كبيرة من الأهمية للرائحة. ويعزى ذلك إلى ارتفاع عوامل تخفيف النكهة في المخطط الاستشرابـــي (تعريف في 1.2.2.5). يتم التعرف على هوية مواد الرائحة فقط بعد تركيزها انطلاقاً من كميات كبيرة نسبياً في الغذاء.



الشكل 4.5: تحليل مركبات الرائحة لقشرة الخبز الأبيض بوساطة تقانة الفراغ الرأسي. **a** مخطط استشراب غازي في عمود شعري (الأماكن المشار إليها تمثل موقع مركبات الرائحة. **b** FD (كروماتوغرام)، مركبات الرائحة: *1* متيل البروبانال، *2* ثنائي الأستيل، *3* 3-متيل البوتانال، *4* 2,3-بنتانديون، *5* حمض البوتيريك، *6* 2-أستيل-1-بيرولين، *7* 1-اوكتن-3-ون، *8* 2-ايتيل-3,5-ثنائي مثيل البيرازين، *9* (E)-2-النونينال (بحسب *Schieberle* and *Grosch*، 1992)

1.1.2.5 التقطير، الاستخلاص Distillation, Extraction

تُنقل مركبات الرائحة الطيارة سوية مع بعض الماء بالتقطير تحت الخلاء من معلق مائي للغذاء. تُكثف المركبات عالية التطاير في مصيدة مبردة عالية الكفاءة. تُفصل المركبات العضوية في القطارة عن الماء بالاستخلاص أو بالامتزاز على سطح كاره للماء وبالاستشراب ذي الطور العكوس ومن ثم التجزئة.

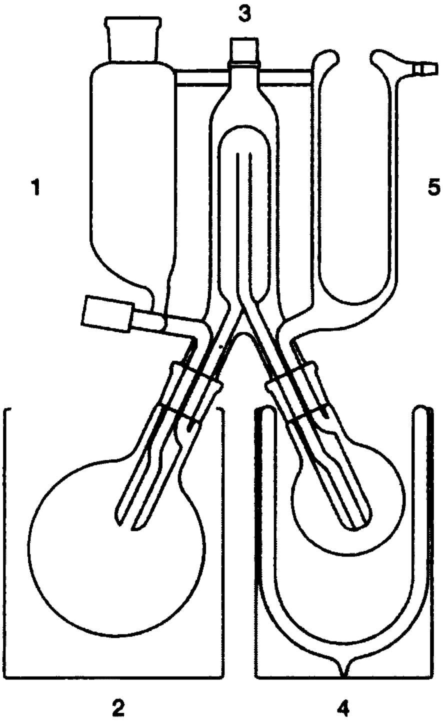
الجدول 7.5: مردود مركبات الرائحة بالتقطير تحت الخلاء.

مركب الرائحة (كمية)[a]	المردود[b] (%) طراز I	المردود[b] (%) طراز II
3-Methylbutyric acid (1.9 µg)	91	31
Phenylacetaldehyde (4.2 µg)	84	21
3-Hydroxy-4,5-dimethyl-2(5H)-furanone (2.2 µg)	100	3.3
2-Phenylethanol (3.7 µg)	100	10.7
(E,E)-2,4-Decadienal (1.4 µg)	100	3.4
(E)-β-Damascenone (0.9 µg)	100	2.8
Vanillin (3.7 µg)	100	0.4

[a] الكمية في محلول نمذجه: I في ثنائي ايتيل الايتر (50 مل) وفي الطراز II في مزيج من ثنائي ايتيل الاستر (50 مل) وثلاثي الغليسيريد (50 مل).

[b] التقطير في الجهاز الموضح في الشكل 5.5 عند الدرجة 35°م.

يُنصح باستعمال الجهاز الموضح في (الشكل 5.5) لأجل العزل اللطيف لمركبات الرائحة من الأوساط الغذائية المائية بعمليات التقطير. في الواقع يمكن الحصول بسرعة على كُثافة بسبب قصر المسافة. يتناقص مردود مركبات الرائحة كما هي الحال في كل عمليات التقطير في حال الأغذية الدسمة (جدول 7.5).

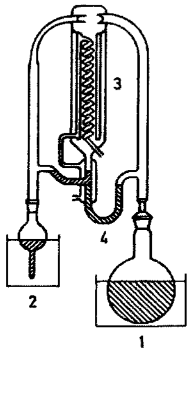


الشكل 5.5: جهاز تقطير مركبات الرائحة في الغذاء (لمزيد من الشرح انظر النص بحسب *Engel* et al، 1999)

تبدأ عملية التقطير، بعد تطبيق خلاء مرتفع ≈5 ميغاباسكال، بتنقيط الغذاء السائل أو الخلاصة من القمع (*1* في الشكل 5.5) إلى حوجلة التقطير المسخنة إلى الدرجة 35-40°م في حمام مائي (*2*). تُنقل المواد الطيارة بما فيها بُخار المذيب إلى رأس التقطير (*3*). تُكثف القطارة بوساطة النتروجين السائل داخل (مُتلقّي) مستقبل (*4*). وتحمي حوجلة *ديوار* (*5*) مضخة التخلية (ضغط مخفف 10^{-3} باسكال).

تستخلص الأغذية الصلبة أولاً، وربما يستلزم إضافة الماء لزيادة مردود مركبات الرائحة.

يمكن دمج عمليتـــي الاستخلاص والتقطير باستعمال جهاز مصمم *Likens-Nickerson* (الشكل 6.5).



الشكل 6.5: الجهاز Likens-Nickerson المستعمل في الاستخلاص والتقطير المتزامنين للمركبات الطيارة. 1 قارورة مجهزة بحمام تسخين يحوي العينة المائية، 2 قارورة مجهزة بمسخن تحوي المذيب (مثال: البنتان)، 3 مبرد، 4 فاصل الكُثافة: الخلاصة في الطور العلوي والماء في الطور السفلي.

يُستعملُ عادة في هذه العملية مذيب منخفض درجة الغليان لجعل العملية اللاحقة متمثلة بتركيز مركبات الراحة أكثر سهولة تجري هذه العملية تحت الضغط الطبيعي (النظامي) أو بتطبيق ضغط مخفف. يمكن أن تؤدي المعالجة الحرارية للغذاء إلى تفاعلات (أمثلة في الجدول 6.5) تغير تركيب الرائحة. يوضح المثال في (الجدول 8.5) إلى أي مدى تُحرر فيه مركبات الرائحة من الغليكوزيدات أثناء التقطير/الاستخلاص المتزامنين.

الجدول 8.5: عزل مركبات الرائحة من عصير الكرز مقارنة بين التقطير تحت الخلاء (I) بالتقطير والاستخلاص المتزامنين (II)

الرائحة	I	(μg/l) II
Benzaldehyde	202	5260
Linalool	1.1	188

2.1.2.5 الاستخلاص بالغاز Gas Extraction

يمكن عزل المركبات الطيارة من عينات الغذاء السائلة أو الصلبة بتعريض العينة إلى تيار من غاز خامل (مثل: He, CO_2, N_2) وامتزاز المركبات الطيارة على بوليمير (مكثور) حبيبـــي مسامي (Tenax GC, Porapak Q, Chromosorb 105) متبوعة باستعادة هذه المركبات. يهمل لدى استعمال هذا البوليمير التأخير المسبب من الماء (الجدول 9.5). وتتحقق عملية الانتزاز (إلْتفَاظ) للمركبات الطيارة عادة بشكل مرحلي من خلال تدرج حراري. تنـــزع آثار الماء في درجات الحرارة المنخفضة بعملية شطف وأما لدى رفع درجة الحرارة تتحرر المركبات الطيارة وتكسح بغاز حامل إلى مصيدة مبردة عادة ما تكون موصولة بجهاز استشراب غازي.

الجدول 9.5: زمن الاحتباس النسبـــي (t_{rel}) لبعض المركبات المفصولة بجهاز الاستشراب الغازي باستعمال (Q Porapak: بوصفه طوراً ثابتاً (Porapak: بوليمير ستيرين ثنائي فينيل البنزن، درجة الحرارة 55°م).

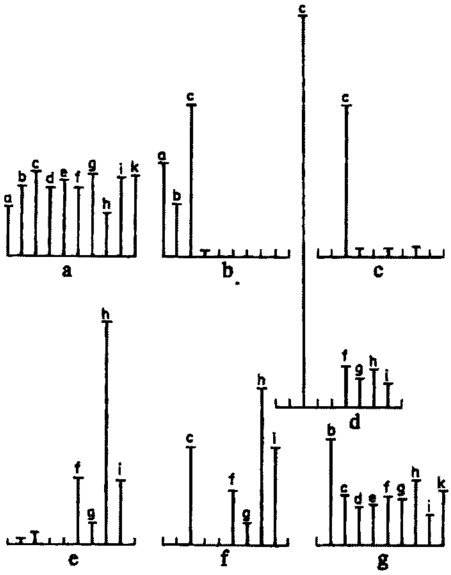
المركب	t_{rel}	المركب	t_{rel}
Water	1.0	Methylthiol	2.6
Methanol	2.3	Ethylthiol	20.2
Ethanol	8.1	Dimethylsulfide	19.8
Acetaldehyde	2.5	Formic acid	
Propanal	15.8	ethyl ester	6.0

3.1.2.5 التحليل بالفراغ الرأسي Headspace Analysis

تعد طريقة التحليل بالفراغ الرأسي بسيطة: يوضع الغذاء في وعاء محكم الإغلاق ويُعرض للحرارة المرغوبة ويترك لفترة كافية للوصول إلى توازن بين المركبات الطيارة المرتبطة بوسط الغذاء التـــي توجد في الطور البخاري. يُسحب حجم معين من الفراغ الرأسي بوساطة محقنة غاز تحقن بعدها في جهاز الاستشراب الغازي المجهز بعمود مناسب (التحليل بالفراغ الرأسي الساكن). يؤدي محتوى الماء والحجم الكبير للعينة إلى تراجع فعلي في كفاءة الفصل لجهاز الاستشراب الغازي لذلك يُظهر المكشاف فقط المركبات الطيارة الرئيسة. تسهم تقانة التحليل بالفراغ الرأسي الساكن إسهاماً كبيراً عندما تكون مواقع مركبات الرائحة في الكروماتوغرام (المخطط الاستشرابـــي) قد عينت بوساطة مقياس الشم (قارن 2.2.2.5).

يتم الحصول على مواد أخرى بتقانة التحليل بالفراغ الرأسي الديناميي أو بالاستخلاص الصغري بالطور الصلب (SPME). يتم في تقانة التحليل الديناميي كسح المركبات الطيارة الموجودة في الفراغ الرأسي لتمتز وتتركز على بوليمير كما ذكر آنفاً في 2.1.2.5، ومن ناحية ثانية من الصعب الحصول بطريقة الكسح على عينة نموذجية معبرة يمكن أن تقابل التركيب الأصلي في الفراغ الرأسي. يمكن لتوضيح المشكلة اللجوء إلى الاختبار بوساطة منظومة نموذجية (الشكل 7.5). يتم الحصول على العينة (e) و(f) بالامتزاز على بوليمرات مختلفة وهي مختلفة عن بعضها البعض وتختلف بدورها عن العينة (b) التـــي تم الحصول عليها

مباشرة من التحليل بالفراغ الرأسي. يمكن أن تتوافق النتائج إلى حد كبير لدى تغير متثابتات الكسح بالغاز (سرعة التدفق، الزمن) ولكن مع وجود فروقات. توضح المقارنة بين العينات (a) و(g) في الشكل 7.5 بأن النتائج التـــي تم الحصول عليها بطريقة تقطير - استخلاص تُعطي تمثيلاً جيداً نسبياً عن تركيب المحلول الأولي باستثناء الايتانول. ومع ذلك يكون ظهور خادعة حرجاً (قارن 1.1.2.5).



الشكل 7.5: مقارنة بعض الطرائق المتبعة في عزل مركبات الرائحة (بحسب *Jennings, Filsoof*، 1977).
α ايتانول، *b* 2-بنتانون، *c* الهبتان، *d* البنتانول، *e* الهكسانول، *f* فورمات الهكسيل، *g* 2-الاوكتانون، *h* d-الليمونين، *i* أسيتات الهبتيل و*k* γ-الهبتالاكتون. **a** *c* حل 10 ميكرولتر من مزيج مركبات الرائحة في 100 مل من الماء وحللت بتقانة الفراغ الرأسي. **b** التحليل بالفراغ الرأسي لمزيج مركبات الرائحة. **c** كما هو الحال في **c** ولكن بإشباع الماء بـــ 80% من NaCl. **d** كما هو الحال في **c** بعد الكسح بالنتروجين والحُبَاسَةُ بوساطة Porapak Q. **e** كما هو الحال في **c** بعد الكسح بالنتروجين والحُبَاسَة بوساطة Tenax GC. **f** كما هو الحال في **e** ولكن بعد التقطير والاستخلاص (الشكل 6.5).

تعتمد تقانة الاستخلاص الصغري بالطور الصلب SPME على توزع المركبات بين عينة وليف مغطى مغمور فيها، تمتز مركبات الرائحة أولاً على الليف (مثال: بولي ثنائي متيل السيلوكسان اللاقطبـــي أو بولي الأكريلات القطبـــي) المغمور في الغذاء السائل أو في مستخلص الغذاء أو في الفراغ الرأسي فوق عينة الغذاء، وذلك لفترة زمنية. تنتز (تَلْتَفِظ) المركبات بعد اتمام الامتزاز حرارياً إلى داخل محقن جهاز الاستشراب الغازي للاختبار اللاحق.

يُفضل خاصة في التطبيقات الغذائية استعمال تقانة الاستخلاص الصغري بالطور الصلب SPME لتجنب احتمال حدوث تلوث منظومة الفراغ الرأسي بمركبات الغذاء غير الطيارة وتعد هذه التقانة بدورها حساسة تجاه الشروط التجريبية. تعد الحرارة وزمن عملية الامتزاز الالتفاظ إضافة إلى الطور الثابت والعينة وحجم تركيز مركبات الرائحة ومنسوج العينة وتماثلها جميعها تؤثر في الناتج. تستبعد هذه التأثيرات في التحاليل الكمي باستعمال تقانة الاستخلاص الصغري في الطور الصلب من خلال اللجوء إلى معيار داخلي موسوم (قارن 1.6.2.5).

2.2.5 مواضيع وثيقة الصلة بالنواحي الحسية Sensory Relevance

ذكر العديد من الدراسات السابقة الخاصة بتركيب الرائحة بأن كل مركب طيار يعدُّ بدوره مادة رائحة وبالرغم من

الحصول على قوائم تحوي مئات المركبات لأغذية مختلفة ولكن بقي من غير الواضح آياً من هذه المركبات الطيارة هاماً بوصفه مركب رائحة وإلى أي حد يمكن الكشف عن مركبات رائحة هامة ومتوافرة بتراكيز منخفضة.

تركزت الدراسات خلال ذلك على هذه المركبات الآنفة الذكر التـــي تسهم إسهاماً كبيراً في الرائحة. حددت مواقع هذه المركبات في المخطط الاستشرابـــي الغازي بمساعدة تحاليل التخفيف. تعتمد الطرائق الآتية أساساً على مفهوم قيمة الرائحة (قارن 4.1.5) التـــي بدأت تشق طريقها في التطبيق.

1.2.2.5 تحليل التخفيف لخلاصة الرائحة Aroma Extract Dilution Analysis (AEDA)

في تقنية AEDA، يُفصل مركز مركبات الرائحة التـــي حصل عليها بالتقطير باستعمال الاستشراب الغازي المزود بعمود شعري، ومن أجل تعيين أزمنة الاحتباس لمركبات الرائحة يخضع تيار الغاز الحامل إلى كشف شمي بعد خروجه من العمود الشعري وتدعى هذه الطريقة الاستشراب الغازي المدمجة مع مقياس الشم (GC/olfactometry). يعد التقويم الحسي الناتج عن تحليل مفرد بإستعمال الاستشراب الغازي الذي يرد كثيراً في الأدبيات غير ذي مغزى كبير لأن إدراك مركبات الرائحة في تيار الغاز الحامل تتعلق أصلاً بكميات محدودة لا تكون ذات علاقة بقيمة الرائحة، مثلاً كمية الغذاء المحللة ومقدار تركيز الجزء الطيار وكمية العينة المفصولة بوساطة الاستشراب الغازي.

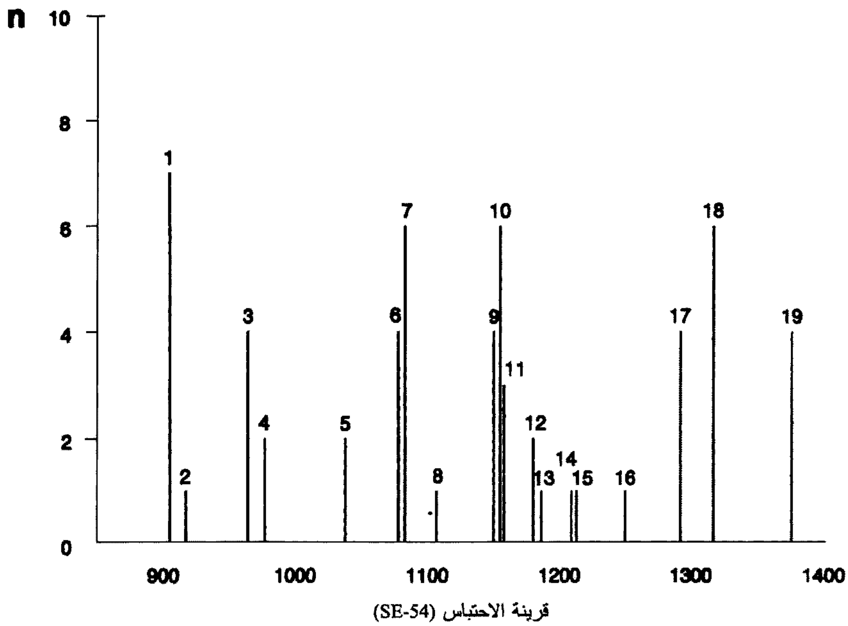
أُزيلت هذه القيود جميعها من خلال اللجوء إلى التخفيف المرحلي للجزء الطيار بمذيب متبوعة بتحليل لكل تخفيف بوساطة الاستشراب الغازي/مقياس الشم. تتابع العملية بنفس المراحل السابقة إلى حد يتعذر عنده الكشف عن مركبات الرائحة بالتقانة المستعملة. يعين وفق هذه الطريقة عامل تخفيف من رتبة 2^n (n = عدد 1 + 1 مرات التخفيف) لكل مركب رائحة يظهر في المخطط الاستشرابـــي الغازي. يرمز إلى هذا العامل كعامل تخفيف النكهة (flavor dilution-FD Factor) ويشير إلى عدد أجزاء المذيب اللازمة لتخفيف خلاصة الرائحة حتـــى انخفاض قيمة الرائحة إلى القيمة واحد.

يجدر بالذكر وجود تغير هام آخر وثيق الصلة بتحليل التخفيف هو مدة تأثير الرائحة (تركها انطباعاً مؤثراً) والمسجلة بوساطة حاسوب (كمبيوتر) ويُحسب وفقها قيم CHARM وهي اختصار لـــ: قياس الاستجابة التلذذية المجتمعة (combined hedonic (response measurement. التـــي تتناسب مع قيم الرائحة. توضح نتيجة التحليل بالتخفيف لخلاصة الرائحة بوساطة مخطط يرسم فيه عامل تخفيف النكهة بدلالة زمن الاحتباس ويدعى قرينة الاحتباس (RI) ويدعى المخطط والحالة هذه مخطط تخفيف النكهة.

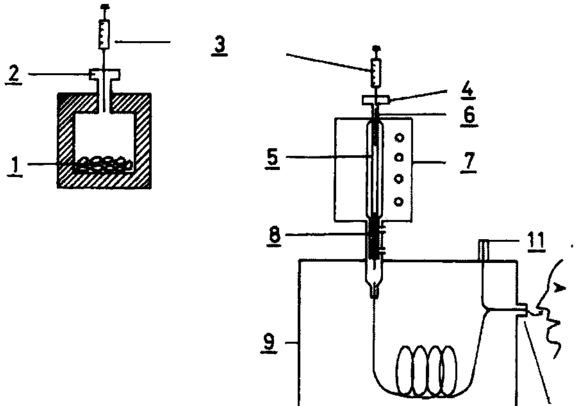
توضح الأشكال 4.5 و8.5 على الترتيب مخططات تخفيف النكهة لكل من الخبز الأبيض ولشرائح البطاطا المقلية تتركز تجارب تعيين هوية مركبات الرائحة على تلك التـــي تظهر في مخطط تخفيف النكهة بعوامل تخفيف مرتفعة.

من أجل كشف جميع مواد الرائحة الهامة، فإن عوامل تخفيف النكهة FD يجب ألا تُوضع بصورة ضيقة جداً عند النهاية الدنيا لأن الفروق في الناتج تَزيحُ نسب التركيز. تعانـــي المركبات عالية التطاير فاقداً لدى استعمال عمليات التقطير حيث يتناقض المردود مع تناقص الوزن الجزيئي لمركبات الرائحة.

في حالة شرائح البطاطا المقلية (الشكل 8.5)، 19 مركب رائحة ظهرت في مجال عامل تخفيف النكهة المعين 2^7-2^1 قد استعرفت (التعليق التفسيري الملحق بالشكل 8.5). يشير التقريب الأولي والمستند على عوامل تخفيف النكهة أن المركبات الميتيونال و2-ايتيل-5,3-ثنائي ميتل البيرازين و3,2-ثنائي ميتيل-5-ميتيل البيرازين و(E,E)-4,2-الديكاديينال تسهم بشكل فعلي وجوهري في رائحة شرائح البطاطا المقلية.



الشكل 8.5: المخطط الاستشرابـــي لتخفيف النكهة الخاص بالجزء الطيار لشرائح البطاطا المقلية: الإحداثي القائم (محور العينات) n عدد 1 + 1 مرات التخفيف. الاحداثي الأفقي (محور السينات) قرينة الاحتباس (RI) على العمود الشعري SE-54. عينت مركبات الرائحة التالية: *1* الميتيونال، *2* 2-استيل-1-البيرولين، *3* ثنائي ميتل ثلاثي السولفيد، *4* 1-الأوكتن-3-ون، *5* فينيل الأسيت ألدهيد *6* 2-ايتيل-6,3-ثنائي ميتيل البيرازين، *7* 2- ايتيل-5,3-ثنائي ميتيل البيرازين، *8* النونانال، *9* (Z)-2-النونينال، *10* 3,2-ثنائي ايتيل-5-ميتيل البيرازين، *11* (E)-2-النونينال، *12* 2-ايتينيل-3-ايتيل-5-متيل البيرازين، *13* 2-ايزوبوتيل-3-متوكسي البيرازين، *14* ثنائي ميتل رباعي السولفيد، *15* (E,E)-4,2-النونادييينال، *16* (Z)-2-الديكينال، *17* -4,2-(Z,E) الديكادييينال، *18* (E,E)-4,2- الديكادييينال، *19* مفروق 4-5-ايبوكسي(E)-2-الديكينال (بحسب *Grosch* and *Wagen*، 1997).

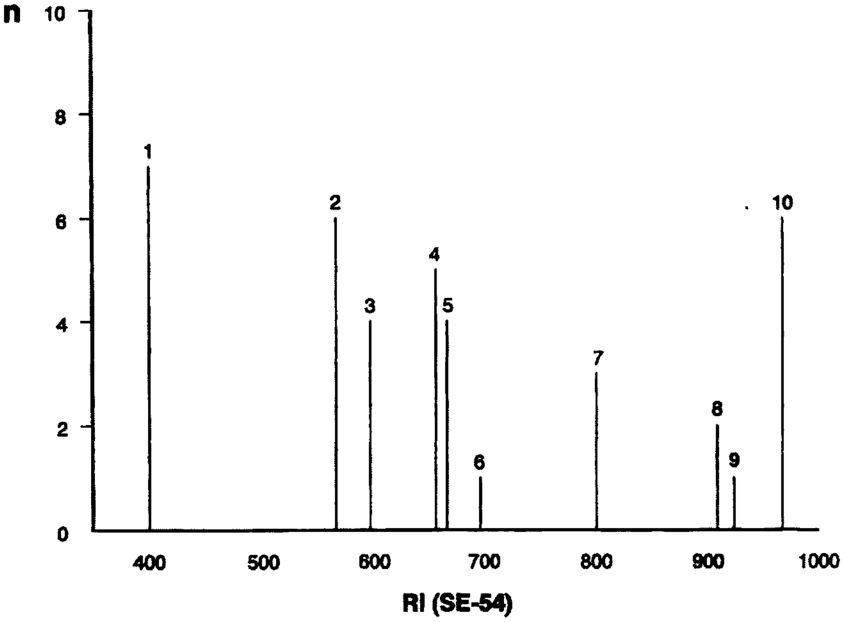


الشكل 9.5: جهاز الاستشراب الغازي المدمج مع مقياس الشم لعينات الفراغ الرأسي الساكن. *1* العينة في وعاء زجاجي مع ناظم للحرارة، *2* حاجز، *3* محقنة غاز، *4* زراقة (الحقن injector)، *5* انبوب زجاجي مكره الماء، *6* غاز حامل مثل الهيليوم، *7* منظومة الحَبسُ والتنظيف، *8* مصيدة مبردة، *9* جهاز استشراب غازي مع عمود شعري، *10* بؤرة الاستنشاق، *11* مكشاف التأين باللهب (بحسب *Guth* and *Grush*، 1993).

2.2.2.5 الاستشراب الغازي بتقانة الفراغ الرأسي المدمجة مع مقياس الشم Headspace GC Olfactometry

في حالة استعادت العينات للتحليل لـ AEDA تفقد مركبات الرائحة الطيارة جداً أو تحجب بذرى المذيب في

الاستشراب الغازي، مثال: تيول الميثان والأسيت ألدهيد. تُسحب لهذا الغرض إضافة إلى AEDA عينة من الفراغ الغازي فوق الغذاء وتُحقن في جهاز الاستشراب الغازي وتُنقل بوساطة تيار الغاز الحامل إلى مصيدة مبردة حيث يصار إلى تركيزها كما هو موضح في (الشكل 9.5). تدخل العينة بعد تبخير سريع إلى عمود شعري بوساطة الغاز الحامل حيث يبدأ الفصل الاستشرابـــي. يستنشق المجرب عند نهاية العمود الشعري تيار الغاز الحامل ويعين المواقع في المخطط الاستشراب حيث تظهر مركبات الرائحة كما وتُكشف بآن واحد من خلال مكشاف.



الشكل 10.5: المخطط الاستشرابـــي لتخفيف النكهة بتقانة الفراغ الرأسي لعينات شرائح البطاطا المقلية. المحور القائم: n عدد 1 + 1 مرة تخفيف. المحور الأفقي قرينة الاحتباس (RI) داخل العمود الشعري SE-54. عُينت مركبات الرائحة التالية: *1* ميثان التيول، *2* متيل البروبانال، 3,2-البوتانديون، *4* 3-متيل البوتانال، *5* 2-متيل البوتانال، *6* 3,2- البنتاديون، *7* الكهسانال، *8* الميتيونال، *9* 2-استيل-1-البيرولين، *10* ثنائي متيل ثلاثي السولفيد (حسب *Wanger* and *Grosch*، 1997).

يخفف حجم الفراغ الرأسي فوق العينة المدروسة بغرض إجراء التحليل بالتخفيف وذلك بشكل مرحلي حتـــى مرحلة لا يكشف عندها عن أي مركب رائحة بالاستشراب الغازي/مقياس الشم. يجدر بالذكر في مثالنا الخاص بشرائح البطاطا المقلية (الشكل 10.5) حيث تم الكشف عن روائح تيول الميتان ومتيل البروبانال وثنائي متيل ثلاثي السولفيد عند التخفيف السادس في حين ظهر تيول الميتان عند التخفيف السابع أما التخفيف الثامن فكان عديم الرائحة. أظهرت اختبارات أخرى أن تيول الميتان ينتمي في الواقع إلى مركبات الرائحة المفتاحية لشرائح البطاطا المقلية.

تعد عتبات الرائحة المعينة وفق هذه الطريقة أخفض وبشكل معتبر عن تلك المعينة في المحلول لأن مركبات الرائحة تخضع فيها إلى تقويم حسي وهي في الحالة الغازية التامة. توضح الأمثلة الواردة في (الجدول 10.5) مقدار الفرق الكبير لدى مقارنتها مع تحاليل مركبات الرائحة في الماء.

الجدول 10.5: عتبات الرائحة لمركبات رائحة في الهواء والماء

المركب	عتبات الرائحة في		
	هواء (a) (ng/l)	ماء (b) (μg/l)	b/a
β-Damascenone	0.003	0.002	6.7×10^2
Methional	0.12	0.2	1.6×10^3
2-Methylisoborneol	0.009	0.03	3.3×10^3
2-Acetyl-1-pyrroline	0.02	0.1	5×10^3
4-Vinylguaiacol	0.6	5	8.3×10^3
Linalool	0.6	6	1.0×10^4
Vanillin	0.9	20	2.2×10^4
4-Hydroxy-2,5-dimethyl-3(2H)-furanone (furaneol)	1.0	30	3×10^4

3.2.5 الإغناء Enrichment

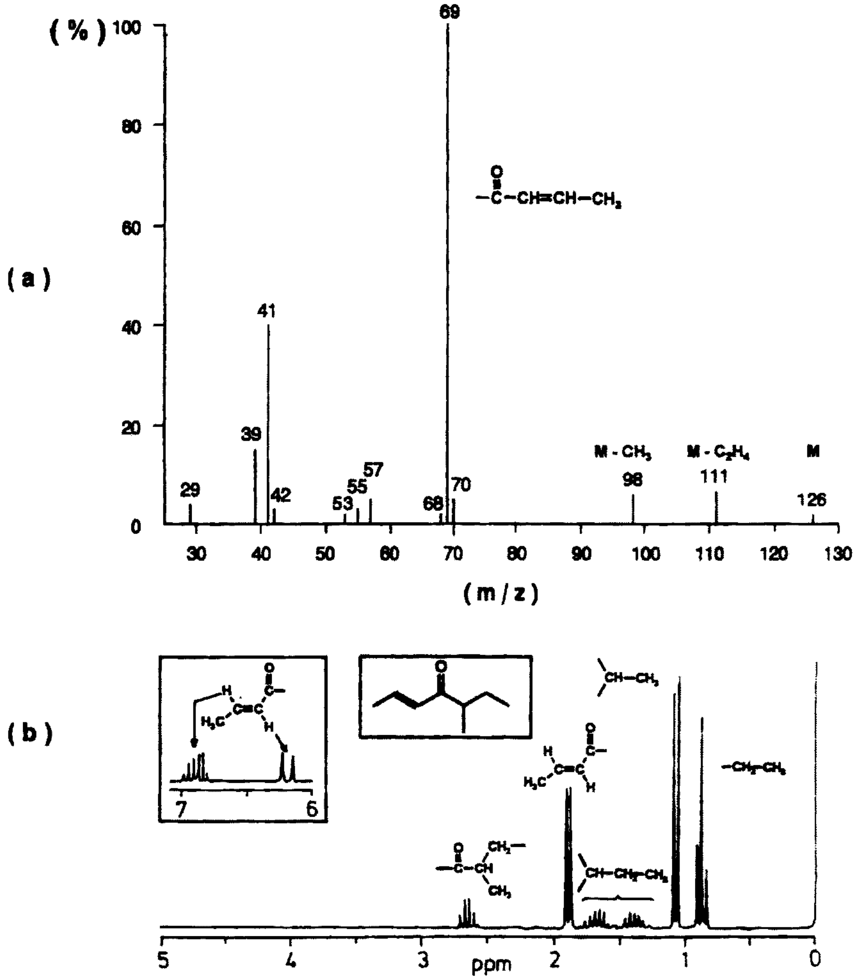
يفضل لدى احتواء بعض مركزات الرائحة على الفينولاتْ والحموض العضوية أو الأسس إجراء استخلاص تمهيدي لهذه المركبات من الجزء المتطاير المعتدل بالاستخلاص بوساطة قلوي أو حموض.

الجدول 11.5: الفصل التمهيدي على العمود الاستشرابـــي لخلاصة رائحة القهوة المحمصة

القطفة[a]	مركب الرائحة
A	2-Methyl-3-furanthiol, 2-furfurylthiol, bis(2-methyl-3-furyl)disulfide, 3-methyl-2-butenethiol
B	2,3-Butanedione, 3-methylbutanal, 2,3-pentanedione, trimethylthiazole, 3-mercapto-3-methylbutylformiate, 3-isopropyl-2-methoxypyrazine, phenylacetaldehyde, 3-isobutyl-2-methoxypyrazine, 5-methyl-5(H)-cyclopentapyrazine, p-anisaldehyde, (E)-β-damascenone
C	Methional, 2-ethenyl-3,5-dimethylpyrazine, linalool, 2,3-diethyl-5-methylpyrazine, guaiacol, 2-ethenyl-3-ethyl-5-methylpyrazine, 4-ethylguaiacol, 4-vinylguaiacol
D	2-/3-Methylbutyric acid, trimethylpyrazine, 3-mercapto-3-methyl-1-butanol, 5-ethyl-2,4-dimethylthiazole, 2-ethyl-3,5-dimethylpyrazine, 3,4-dimethyl-2-cyclopentenol-1-one, 4-hydroxy-2,5-dimethyl-3(2H)-furanone, 5-ethyl-4-hydroxy-2-methyl-3(2H)-furanone, 3-hydroxy-4,5-dimethyl-2(5H)-furanone, 5-ethyl-3-hydroxy-4-methyl-2(5H)-furanone, vanillin

[a] الاستشراب عند الدرجة 10-12°م على عمود من هلام السيليكا (1×24 سم، نُشط بوساطة 7% ماء): الشطف (اللفظ) بوساطة مزيج من البنتان ثنائي أتيل الايتر (50 مل، 95 + 5، حجم/حجم، الجزء A؛ 30مل، 75 × 25 حجم/حجم، الجزء B؛ 30 مل 1 + 1، حجم/حجم، الجزء C وبإستعمال ثنائي أتيل الايتر (100 مل، الجزء D).

تحلل كل من الأجزاء الحمضية والقاعدية والمعتدلة بشكل إفرادي. يتألف الجزء المعتدل من عدة مركبات لذلك يصعب في الكثير من الحالات فصلها إلى ذرواتها الإفرادية حتـــى بإستعمال عمود استشراب غازي يملك قدرة تمييز عالية. يستحسن فصل الجزء المعتدل باستعمال الاستشراب السائل وهو الأكثر شيوعاً في التطبيق أو الاستشراب الغازي التحضيري أو الاستشراب السائل ذي الأداء العالي. ينجز فصل تمهيدي لخلاصات الرائحة بإستعمال الاستشراب على هلام السيليكا كما هو موضح في (الجدول 11.5) لرائحة القهوة. يُستعمل الاستشراب الغازي المدمج بمقياس الشم لمعرفة توضع مركبات الرائحة في كل جزء من الأجزاء الأربعة. تعد بعض المركبات الطيارة فعالة كمركبات رائحة وإن توافرت بتراكيز منخفضة بشكل لا يمكن تعيين هويتها حتـــى بعد الإغناء بوساطة العمود الاستشراب مثل 3-متيل-2-البوتن تيول (الجزء A في الجدول 11.5) وكذلك مركب متوكسي البيرازين (الجزء B) في القهوة. يجري في الكثير من الحالات عملية إغناء إضافية باستعمال الاستشراب الغازي متعدد الأبعاد. يخضع الجزء الحاوي على مركب رائحة غير معروف إلى فصل تمهيدي على عمود شعري قطبـــي. تقتطع الشطافة (اللفاظة) الحاوية على المركب خارجاً ويعاد تحليلها بالاستشراب الغازي ولكن هذه المرة على عمود شعري لا قطبـــي وأخيراً تحلل بمطيافية الكتلة. يستعمل الاستشراب الغازي متعدد الابعاد للتحليل الكمي لأجل التنقية الأولية للحليلة (المادة المحللة) مع المعياري الداخلي. (قارن 1.6.2.5).

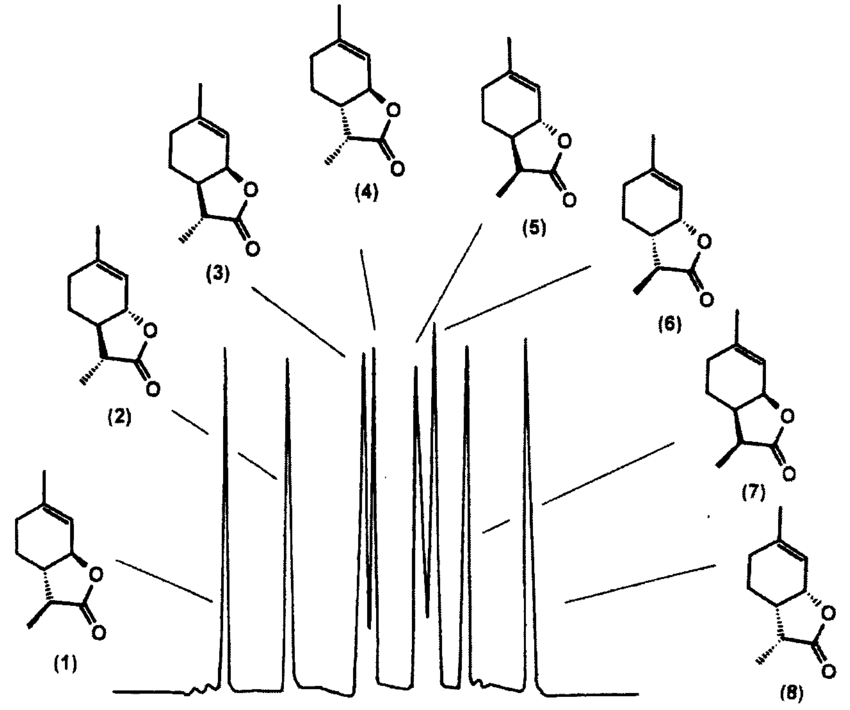


الشكل 11.5: التحليل الآلي لمركب 5-متيل-(E)-2-الهبتن-4-ون (حسب *Emberger*، 1982) (a) طيف الكتلة، (b) طيف الطنين النووي المغناطيسي البروتونـــي 1H-NMR (للشرح انظر النص).

4.2.5 البنية الكيميائية Chemical structure

تعد مطيافية الكتلة طريقة أساسية لا غنـــى عنها في توضيح بنية مركبات الرائحة حيث تكون كمية المركب المجروفة (المشطوفة) في الاستشراب الغازي كافية للحصول على طيف ذي قيمة. إذا كانت مادة المرجع المماثلة متاحة، فإن استعراف مركبات الرائحة يقوم على توافق مطياف الكتلة وقرائن الاحتباس لعمودين شعريين على الأقل مختلفي القطبية وعلى عتبة الرائحة التـــي تقارن باستعمال GC المدمج مع قياس الشم.

عندما لا يتوافر المركب المرجع تُعد الخطوات التالية ملائمة لاستعراف الرائحة: تركز الحليلة حتى يمكن قياس طيف الطنين النووي المغناطيسي البروتونـــي ^{1}H-NMR وعند اللزوم أيضاً طيف الطنين النووي المغناطيسي الكربونـــي ^{13}C-NMR. نذكر كمثال على ذلك تعيين خواص مركب الرائحة في البندق المحمص حيث يشير طيف الكتلة لهذه المادة (الشكل a11.5) على وجود مركب كربونيلي غير مشبع وبكتلة مولية تبلغ 126، ولدى المقارنة مع عناصر البنية الموضحة في طيف الطنين النووي المغناطيسي (الشكل b11.5) تم الاقتراح بأن مركب الرائحة هو 5-متيل-(E)-2-الهبتن-4-أون (كتون البندق)، فمن البديهي أن اصطناع مركب الرائحة المقترح جزء من عملية تعيين الهوية وهذا يضمن تطابق خواصه الاستشرابية والحسية مع تلك لمركب الرائحة المجهول.



الشكل 12.5: المخطط الاستشرابي الغازي للمصاوغات الفراقية لـــ 3a,4,5,7a-رباعي هيدرو-3,6-ثنائي متيل-2(3H)- بنـــزو الفورانون (لاكتون النبيذ) على طور عديم التناظر المرآتـــي.

5.2.5 التحليل الانتقائي التخايلي Enantioselecive Analysis

في حالة مواد الرائحة عديمة التناظر المرآتـــي، فإن توضيح التهايؤ المطلق وتعيين نسبة المصاوغة المرآتية التـــي تُعطى عادة كزيادة مصاوغة مرآتية (enantiomeric excess)(ee) هو ذو أهمية خاصة لأن التصاوغات المرآتية لمركب يمكن أن تختلف كثيراً

في جودة رائحتها والعتبة. ويعدّ المركب a7,5,4,a3-رباعي هيدرو-6,3-ثنائي متيل-2(3H)-بنـــزوالفورانون (لاكتون النبيذ) مثالاً معبراً يوضح إلى أي مدى يمكن أن تتغير فعالية رائحة المتخايلات. فُصلت الأشفاع اللامتخايلة الأربعة لهذا المركب بوساطة الاستشراب الغازي على الطور عديم التناظر المرآتـــي (الشكل 12.5).

يملك المتخايل 7aR,3as,3S (الرقم 6 في الجدول 12.5) أخفض عتبة رائحة من بين المماكبات اللامتخايلة الثمانية. أدى الكشف عن هذه المادة في النبيذ (قارن 9.6.2.20) إلى اعطائها اسم لاكتون النبيذ. يتميز المماكبان اللامتخايلان (رقم 3 و8) بأنهما عديما الرائحة.

الجدول 12.5: قيم عتبة الرائحة للمماكبات اللامتخايلة الثمانية لمركب 7a,5,4,3a-رباعي هيدرو-6,3-ثنائي متيل -2(3H)2 بنـــزوالفورانون.

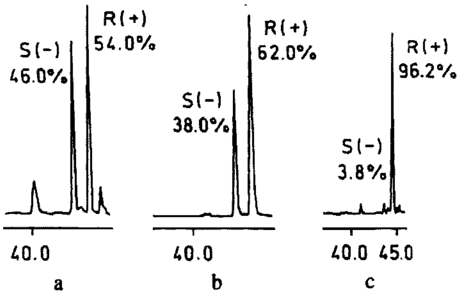
الرقم[a]	هيئة المماكب الفراغي	عتبة الرائحة نانوغرام/ل هواء
1	(3S,3aS,7aS)	0.007-0.014
2	(3R,3aR,7aR)	14-28
3	(3R,3aR,7aS)	<1000
4	(3R,3aS,7aS)	8-16
5	(3S,3aR,7aR)	0.05-0.2
6	(3S,3aS,7aR)	0.00001-0.00004
7	(3S,3aR,7aS)	80-160
8	(3R,3aS,7aR)	<1000

[a] الترقيم كما هو وارد في الشكل 12.5.

يمكن استعمال قيم الوفرة التخايلية (ee) للكشف عن الأرمته "تعطر" aromatization مع مادة رائحة عديمة التناظر المرآتـــي صنعية لأنه في العديد من الحالات يتشكل متخايل واحد بشكل مفضل في الاصطناع الحيوي لمركبات الرائحة عديمة التناظر المرآتـــي (مثال في الجدول 13.5)، وعلى عكس الاصطناع الحيوي يعطي الاصطناع الكيميائي خليطاً راسيمياً لا يُفصل غالباً لأسباب اقتصادية. يمكن تعيين إضافة مادة رائحة من هذا النموذج باستعمال التحليل الانتقائي التخايلي لدى توافر معطيات موثوقة عن الوفرة التخايلية (ee) لهذا المركب في الوسط الغذائي موضوع الدراسة. يجب الأخذ في الحسبان أن قيمة الوفرة التخايلية يمكن أن تتغير أثناء عمليات تصنيع الغذاء. مثال تناقص كيتون البندق أثناء تحميص البندق (قارن الجدول 13.5).

الجدول 13.5: الورفرة التخايلية (ee) لمواد رائحة عديمة التناظر المرآتـــي في بعض الأغذية.

مادة رائحة	الغذاء	Ee (%)
R(+)-γ-الديكالاكتون	دراق، مشمش، مانغو،فريز، الاناناس، moracuya	>80
R(+)-δ-الديكالاكتون	دسم الحليب	60
R(+)-مفروق-α-ايونون	توت العليق	92.4
	الجزر	90.0
	حبوب الفانيليا	94.2
R(-)-1-أوكتن-3-ول	الفطر، الفطر القمعي	>90
S(+)-E-5-متيل-2- الهبتن-4-ون	البندق النيئ	60-68
	البندق المحمص	40-45
R-3-هيدروكسي-5,4ثنائي متيل-(5H)-الفورون (سوتولون)	الشري (خمرة اسبانية)	ca.30



الشكل 13.5: تحليل بالاستشراب الغازي ذات الانتقائية التخايلية لمركب مفروق-α-أيونون في خلاصات الرائحة لمركزات عصير فاكهة توت العليق المختلف الأنواع. (بحسب *werkhoff* et al.، 1990): a و b عينات بروائح مطابقة للطبيعة، c رائحة طبيعية.

إن الطريقة المطبقة غالباً لتعيين قيمة EE هي التحليل الانتقائي التخايلي باستعمال GC لمادة رائحة على طور مصاوغ مرآتـــي مثل فوق الكيل الدكسترين الحلقي. طبقت هذه الطريقة مثلاً على اختبار مركزات عصير فاكهة توت العليق لاختبار التعطير غير المسموح به مع مفروق-α-أيونون. يوضح (الشكل 13.5) المخططات الاستشرابية الغازية لمركب مفروق-α-أيونون من عينتين مختلفتين. تعزى الوفرة التخايلية المنخفضة للمتخايل R والبالغة ee = 8% (للمركز A) و ee = 24% (للمركز B) على الأرجح إلى إضافة خليط راسيمي من مركب مفروق-α-أيونون إلى مركز عصير الفاكهة لأن في حالة العينة (c) ذات الرائحة الطبيعية تبلغ قيمة الوفرة التخايلية 92.4%.

6.2.5 التحليل الكمي، قيم الرائحة Quantitative Analysis, Aroma Values

1.6.2.5 التحليل بالتخفيف النظائري Isotopic Diltion Analysis (IDA)*

تعطي طرائق التحليل الكمي التقليدية لمواد الرائحة قيماً غير صحيحة. يعزى ذلك إلى مجموعة عوامل مثل ضغط البخار المرتفع وضعف قابلية الاستخلاص وخاصة لمواد الرائحة القطبية من الأغذية المائية وعدم الثباتية لمواد رائحة هامة مثل التيولات تقود جميعها إلى فاقد غير متوقع في تنقية العينات وفي الاستشراب الغازي.

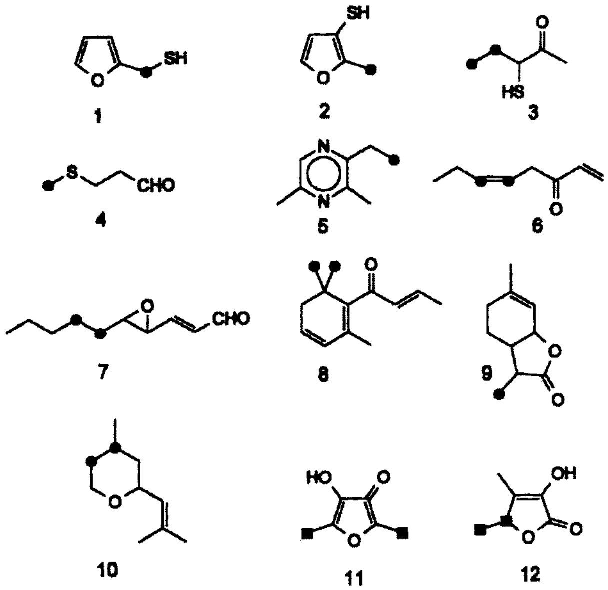
تكون نتائج التحاليل الكمية دقيقة (الانحراف المعياري <10%) ومتناسخة (ذات تكرارية) إذا كانت بنية المعيار الداخلي مشابهة لبنية الحليلة وهذا ما يحققه المركب النظائري (المماكب النظائري isotopomer)، حيث تملك كل من المادتين والحالة هذه خواص فيزيائية وكيميائية متطابقة باستثناء تأثير نظيري صغير، الذي يمكن أن يقود بدوره إلى فصل جزئي في الاستشراب الغازي الشعري.

توضح الأمثلة المبنية في (الشكل 14.5) ولأسباب اقتصادية، أن أغلب المركبات المعيارية الداخلية الموسومة بالدتيريوم تُصطنع لغرض التحليل موضوع الدراسة. يمكن استعمال نظير الكربون 13 الأغلى ثمناً (أمثلة المركبات رقم 11 ورقم 12 في الشكل 14.5) فقط لدى احتمال حدوث تبادل ديتريوم/بروتيوم أثناء التحليل يؤدي إلى نتيجة غير صحيحة ومن ميزات هذا النظير هو تأثيره النظيري المهمل تماماً مقارنة بمثيله في الديتريوم.

يسهل إجراء تحليل بالتخفيف النظائري لأن الفاقد في المادة المحللة (قارن 1.1.2.5) لدى استعادتها بالتقطير أو لدى تنقيتها لا تؤثر في النتيجة طالما يعانـــي المعيار نفس الفاقد. استثمرت هذه الميزة للتحليل بالتمديد النظائري في كيمياء الغذاء لتحليل مركبات أخرى أيضاً مثل حمض البانتوتينيك pantothenic (قارن 2.5.3.6) أو الذيفان الفطري المتفرش mycotoxin patulin (قارن 3.2.9).

---

* جميع المعطيات الكمية لمواد الرائحة في هذا الكتاب تم الحصول عليها من التحليل بالتخفيف النظائري.



1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12

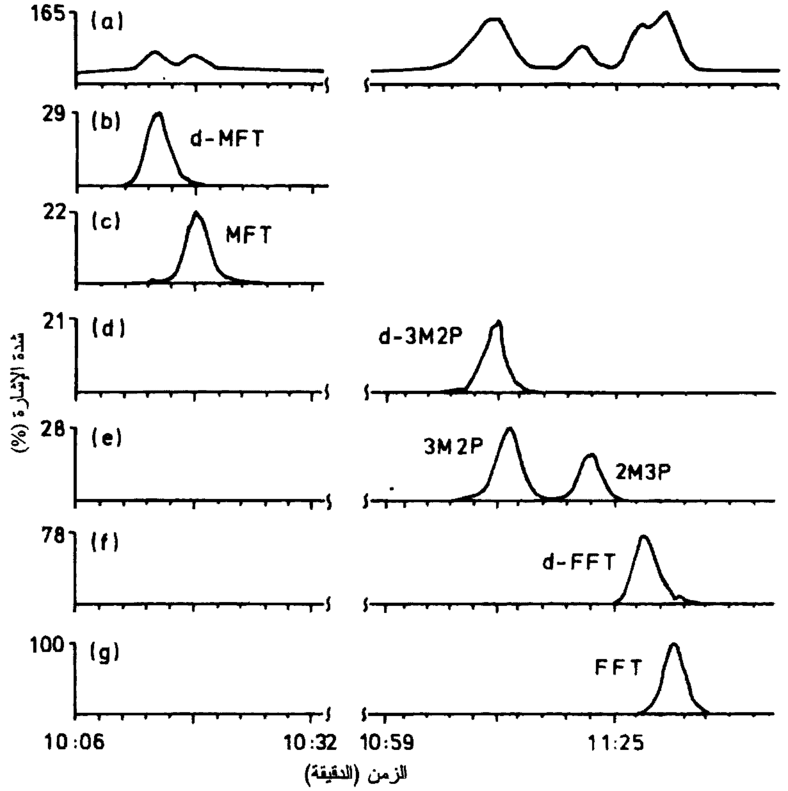
الشكل 14.5: مركبات رائحة موسومة بالدتيريوم (●) أو بالكربون-13 (■) بوصفها مواد معيارية داخلية للتحليل بالتخفيف النظائري لمركبات الرائحة غير الموسومة والمطابقة.

1 2-[α-$^2H_2$]وفورفوريل التيول، *2* 2-[$^2H_3$] متيل-3-تيول الفوران، *3* 3-مركبتو-2-[4,5-$^2H_2$]البنتانون، *4* [4-$^2H_3$]الميتيونال، *5* 2-[$^2H_3$]اتيل-3,5-ثنائي متيل البيرازين، *6* (Z)-1,5-[5,6-$^2H_2$] الأوكتاديين-3-ون، *7* مفروق-4,5-ايبوكسي-(E)-2-[6,7 $^2H_4$] الديكينال، 1-(2,6,6-[6,6-$^2H_6$]ثلاثي متيل-1,3-حلقي الهكسادينيل-2-البوتن-1-ون(β-الدامسنون)، *9* 3a,4,5,7-رباعي هيدرو-3,6-[3-$^2H_3$] ثنائي متيل-2(3H)-بنـــزوالفورانون (لاكتون النبيذ)، *10* رباعي هيدرو-4-متيل-2-(2-متيل البروبنيل)-2H-[3,4-$^2H_3$] البيران sotolon، *11* 4-هيدروكسي-2,5-[$^{13}C_2$] ثنائي متيل (2H)-3-الفورانون، *12* 3-هيدروكسي-4,5-[4-^{13}C]ثنائي متيل-2(5H)-[5-^{13}C]الفورانون (أكسيد الورد).

يعد التحليل الكمي لمركبات الرائحة 2-فورفوريل التيول (FFT) و2-متيل-3-تيول الفوران (MFT) و3-مركبتو-2-البنتانون (3M2P) في اللحم المسلوق مثلاً، وخاصة أن المركبات MFT و3M2P غير ثابتة إطلاقاً لذلك يستحسن بعد إضافة المعيار الموسوم بالديتيريوم d-FFT وd-MFT وd-3M2P (رقم 13 في الشكل 14.5) إلى المستخلص أن يركز بوساطة تفاعل اصطياد للتيولات المتشكلة مع حمض باراهيدروكسي بينـــزوات الزئبق. تُزاح المواد المحللة ومركباتها المعيارية من مشتقاتها بزيادة من السيستئين وتُفصل بالاستشراب الغازي وتُحلل بمطيافية الكتلة. في هذه العملية يراقب مخطط الاستشراب الكتلوي للأيونات الذي تختلف فيه المواد المحللة ومماكباتها النظائرية (الشكل 15.5) يقوّم مخطط الاستشراب الكتلوي بعد المعايرة من خلال مقارنة مساحات القمم للمادة المحللة والمعيار. وقد عيّن في من هذا التحليل أيضاً مركب 2-مركبتو-3-البنتانون. (2M3P) يعد هذا المركب الأخير عديم الأهمية لرائحة اللحم المسلوق لأنه يملك تركيزاً أخفض وعتبة رائحة أعلى مقارنة بمركب 3M2P.

2.6.2.5 قيم الرائحة Aroma Values (AV)

للاقتراب من الوضع في الغذاء تحسب قيم الرائحة (التعريف قارن 4.1.5). يُفترض أن مركبات الرائحة التـــي تبدي قيم رائحة عالية تسهم بشكل كبير في رائحة الغذاء، لهذا الغرض استعملت عتبات الرائحة للمركبات المنحلة في الماء أو الزيت أو المطبقة على النشا وذلك اعتماداً على أي من هذه المواد يسود في الغذاء.



الشكل 15.5: التحليل بالتمديد النظائري لمركب 2-فورفوريل التيول (FFT) و2-ميتيل-3-تيول الفوران(MFT) و3-مركبتو-2-البنتانون (3M2P). **(a)** مخطط استشرابي غازي، **(g-b)** مخطط استشرابـــي كتلوي للمواد المحللة والمعياريات الداخلية الموسومة بالديتيريوم **(d)** وآثار الأيون بين أقواس تمت مراقبتها: (d-MFT (m/z 118، d-MFT (m/z 115)، d-3M2P (m/z 121)، 3M2P and 2M3P (m/z 119)، d-FFT (m/z 83)، FFT (mm/z 81) (بحسب *Kerscher & Grosch*، 1998).

يوضح (الجدول 14.5) مثالاً هاماً على قيم الرائحة للمركبات في شرائح البطاطا المقلية استناداً إلى عتبات رائحتها في الزيت. يبدي الميتان تيول ميتونال ومتيل البروبانال و2-متيل البوتانال أعلى قيم رائحة ولذلك يجب أن تنتمي هذه المركبات إلى أكثر مركبات الرائحة أهمية من البطاطا المقلية.

7.2.5 طراز الرائحة، تجارب الحذف Aroma Model, Omission Experiments

وأخيراً، فإن الروائح التـــي تم تعيينها يجب أن تُنتج "تولّد" الرائحة المبحوث عنها، ولاختبار هذا تحل التراكيز المعينة من مركبات الرائحة في وسط ملائم وهو ليس صعباً في حالة أوساط الأغذية السائلة. يدعى المذيب المستعمل في توليفة الخليط بنموذج الرائحة الذي يمكن تكيفه مع الغذاء. يعد خليط ايتانول/ماء على سبيل المثال مناسباً للنبيذ، recombination mixture أما في حالة الأغذية الصلبة فلابد من قبول التسويات.

تقارن سيماء الرائحة الخاصة بالنموذج (بالطراز) مع تلك الخاصة بالغذاء. ففي مثال شرائح البطاطا المقلية الذي يناقش هنا بشكل مفصل تتحقق مقاربة جيدة جداً للرائحة الأصلية.

الجدول 14.5: المركبات الطيارة ذات قيم رائحة مرتفعة في شرائح البطاطا المقلية[a].

المركب	التركيز[b] (μg/kg)	عتبة الرائحة[c] (μg/kg)	قيمة الرائحة[d]
Methanethiol	1240	0.06	2×10^4
Methional	783	0.2	3.9×10^3
Methylpropanal	5912	3.4	1.7×10^3
2-Methylbutanal	10599	10	1.1×10^3
trans-4,5-Epoxy-(E)-2-decenal	771	1.3	592
3-Methylbutanal	2716	5.4	503
(E,Z)-2,4-Decadienal	1533	4	383
4-Hydroxy-2,5-dimethyl-3 (2H)-furanone	2778	25	111
2,3-Diethyl-5-methylpyrazine	41	0.5	83
(E,E)-2,4-Decadienal	6340	180	35
2,3-Butanedione	306	10	31
2-Ethyl-3,5-dimethylpyrazine	42	2.2	19
2-Ethenyl-3-ethyl-5-methylpyrazine	5.4	0.5	11
3-Isobutyl-2-methoxypyrazine	8.6	0.8	11
2-Ethyl-3,6-dimethylpyrazine	592	57	10

[a] أصابع البطاطا المجمدة بالقلي العميق في زيت النخيل

[b] نتائج التحليل بالتخفيف النظائري

[c] عتبة الرائحة للمركب المنحل في زيت دوار الشمس

[d] حاصل التركيز وعتبة الرائحة

لا تأخذ عملية اختيار مركبات الرائحة بوساطة تحاليل التخفيف (قارن 2.2.5) في الحسبان أي إضافة (قارن 8.7.1.20) أو تأثير مضاد (مثال الشكل 2.5)، لأن مركبات الرائحة وبعد فصلها بالاستشراب الغازي يصار إلى استنشاقها إفرادياً، فالسؤال الذي يطرح نفسه استناداً إلى الأثر الأخير الآنف الذكر هو هل جميع المركبات التـــي تظهر في نموذج (طراز) الرائحة تسهم فيه؟ تم اللجوء وبغرض الإجابة على السؤال إلى حذف واحد أو عدة مواد رائحة في الطراز (النموذج) واستعمل اختبار مثلث لفحص أي من العينات الثلاث (اثنتان كاملتان والثالثة بنموذج رائحة مختزلة) المقدمة للمختبرين بتسلسل عشوائي تختلف في رائحتها عن الأخرى. إذا لاحظ عدد هام من المختبرين أن ثمة فرقاً في النموذج المختزل يُفترض والحالة هذه أن المركبات الناقصة في النموذج المختزل تسهم في الرائحة وبناء عليه تنتمي إلى مركبات الرائحة المفتاحية من الغذاء.

الجدول 15.5: نموذج الرائحة لشرائح البطاطا المقلية المتأثر بغياب أحد مركبات الرائحة أو أكثر[a].

رقم التجربة	مركب الرائحة المحذوف في النموذج	العدد[b]
1	Methanethiol	5
2	(E,Z)-2,4-Decadienal and (E,E)-2,4-decadienal	5
3	Methylpropanal, 2- and 3-methylbutanal	4
4	trans-4,5-Epoxy-(E)-2-decenal	4
5	2-Ethyl-3,5-dimethylpyrazine and 3-ethyl-2,5-dimethylpyrazine	4
6	1-Octen-3-one, (Z)-2- and (E)-2-nonenal	1
7	Methional	0

[a] نماذج مختزلة واحداً أو أكثر من المكونات ومقارنتها مع النموذج المادي مجموعة كاملة في 19 مركب رائحة.

[b] عدد المختبرين للكشف عن اختلاف الرائحة في الاختبارات المثلثة، حد أعلى خمسة مختبرين.

يوضح (الجدول 15.5) بعض تجارب الحذف المطبقة على نموذج الرائحة الخاص بشرائح البطاطا المقلية.

فعند حذف مركب الميتان تيول والمماكبين لمركب الديكاديينال في التجارب 2,1 لوحظ عدم تطابق مع رائحة البطاطا المقلية وأجمع على ذلك خمسة مختبرين. كما وتعد الدهيدات *Strecker* ذات رائحة المالت (شعير نابت) (التجربة 3) ومركب 5,4-ايبوكسي الديكينال (التجربة 4) ومركبـــي البيرازين (التجربة 5) أيضاً مركبات هامة للرائحة لأن غيابها قد لاحظه أربعة مختبرين من أصل خمسة، أما مركب 1-اوكتن-3-ون، (Z)-2-و(E)-2-النونينال فلا تملك أهمية تذكر للرائحة (التجربة 6) ومن المفاجئ أن هذا ينطبق أيضاً على الميتيونال (التجربة 7) بالرغم أنه يملك ثانـــي أعلى قيمة رائحة (الجدول 14.5) ويعطي رائحة البطاطا المسلوقة. تظهر المعلومات الآنفة الذكر بشكل واضح وجلي أن الروائح الأخرى الموجودة في نموذج الرائحة قد حجبت الميتيونال. يحتمل أن علاقة الرائحة الشبيهة بالبطاطا المسلوقة في شرائح البطاطا المقلية قد نتجت عن الميتان تيول بالاشتراك مع مركبات البيرازين.

قدمت طرائق التحليل الآلـــي والحسي في البطاطا المقلية مثالاً يطبق بنجاح في توضيح روائح أخرى وعرضت النتائج في هذا الكتاب لبعض الأغذية.

3.5 مركبات الرائحة الإفرادية Individual Aroma Compounds

تبين نتائج تحليل التخفيف وتجارب محاكاة الرائحة أن فقط 5% بين 7000 مركب طيار تم تعيينها في الغذاء تسهم في الرائحة. يعزا هذا العدد المنخفض من مركبات الرائحة في الجزء الطيار إلى السبب الرئيس ألا وهو النوعية الواضحة ذات الصلة بحاسة الشم (على سبيل المثال، 6.5). جمعت مركبات الرائحة الهامة حسب تفاعلات تشكلها بتفاعلات أنزيمية وأخرى لا أنزيمية وضعت في قوائم طبقاً لفئات المركبات وتجيء في الأقسام التالية. يوجد مركبات الرائحة تتشكل بالتفاعلين الأنزيمي واللا أنزيمي وسوف تُغطى في الأقسام 1.3.5 و2.3.5. يجدر بالذكر أن مسارات تشكل كل مركب رائحة تختلف عن الآخر، غالباً ما يتم التعامل مع المشكلة من خلال استعمال مسارات تفاعل افتراضية تقود من المركب الطليع حتى مركب الرائحة. افترضت أيضاً خطوات التفاعل والمركبات المتوسطة بإستعمال المعرفة العامة بالكيمياء العضوية أو الحيوية. ولأجل عدد متزايد من مركبات الرائحة، يمكن أن تقوم مسارات التشكل المقترحة على تجارب نمذجة. وأُكِّد وجود المركبات المتوسطة المفترضة باستعرافها في عدد من الحالات. على أية حال فإن دراسات تشكل مركبات الرائحة على جانب من الصعوبة لأنها تشمل في معظم الحالات توضيح المسارات الجانبية الحادثة في تفاعلات الكيمياء والكيمياء الحيوية التـــي تعدّ من الناحية الكمية مهملة.

1.3.5 التفاعلات اللاأنزيمية Nonenzymatic Reactions

يتعلق نوع مركبات الرائحة المتشكّلة أثناء تسخين الغذاء وكميتها بالمتغيرات المألوفة لتفاعل كيميائي. نذكر منها البنية الكيميائية وتركيز الطلائع (المركبات الطليعة - الأولية) ودرجة الحرارة والوسط المحيط مثال قيمة pH ودخول الأكسجين والمحتوى من الماء. أما فيما اذا كانت الكميات المتشكلة من المواد الطيارة هي حقيقة كافية لتؤكد تأثيرها في الرائحة فذلك يعتمد على عتبات الرائحة والتأثير مع الروائح الأخرى.

لوحظت تغيرات في الرائحة عند درجة حرارة الغرفة تسببها تفاعلات لا أنزيمية فقط بعد تخزين الغذاء لمدة طويلة. يلعب في هذا السياق كل من فوق أكسدة الشحوم (قارن 1.2.7.3) وتفاعل *Maillard* وتدرك ستريكر للحموض الأمينية (قارن 7.4.4.2.4) دوراً هاماً. تُسرَّعُ هذه العمليات بشكل كبير أثناء المعالجة الحرارية للغذاء. تزداد مركبات الرائحة تنوعاً في درجات الحرارة العالية السائدة في عمليات التحميص والقلي حيث يجف سطح الغذاء ويحدث تحلل حراري للسكريات والبروتينات والشحوم ومكونات أخرى مثل الحموض الفينولية مؤدياً إلى تشكيل مركبات رائحة بين مركبات أخرى.

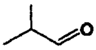
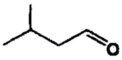
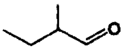
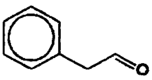
تتميز التفاعلات اللاانزيمية بالعدد الكبير من المركبات الطيارة المتشكلة من تدرك مكون واحد فقط أو مكونين. يعطي تسخين السيستئين مع الزيلوز (xylose) في ثلاثي البوتيرين عند الدرجة 200°م على سبيل المثال 41 مركباً حاوياً الكبريت منها 20 من فئة التيازولات و11 إلى فئة التيوفينات و2 من فئة ثنائي التيولان ومركباً واحداً من فئة ثنائي متيل ثلاثي التيولان. يجب أن لا يُغفل قط أنه حتـــى تحت هذه الشروط القاسية تتشكل أغلب المركبات الطيارة فقط بتراكيز أقل بكثير مقارنة مع عتبات الرائحة العالية (قارن 6.5)، ولهذا السبب يتشكل فقط جزء صغير من المركبات الطيارة أثناء تسخين الأغذية وهي مركبات الرائحة الفعالة.

1.1.3.5 مركبات الكربونيل Carbonyl Compounds

إن معظم التفاعلات الهامة التـــي تزود بمركبات الكربونيل الطيارة واردة في الأقسام 9.1.2.7.3 (فوق أكسدة الشحوم) و3.3.4.2.4 (تفاعل الكرملة) و7.4.4.2.4 (تفكك الحموض الأمينة وفق آلية تدرك *Strecker*).

يوضح (الجدول 16.5) بعض ألدهيدات *Strecker* الموجودة في العديد من الأغذية مع معطيات رائحة جودة ذات موافقة. كما ويوضح (الجدول 32.3) معطيات مركبات الكربونيل المشتقة من تدرك الحموض الدسمة والتـــي يمكن أن تتشكل أيضاً من تدرك الكاروتينات (قارن 4.4.8.3).

الجدول 16.5: بعض الألدهيدات المتشكلة من تدرك *Strecker*[a]

الحمض الأميني الطليع	ألدهيد-*Strecker* الاسم	البنية	وصف الرائحة	قيمة عتبة الرائحة (µg/l: water)
Gly	Formaldehyde	CH_2O	Mouse-urine. ester-like	50×10^3
Ala	Ethanal		Sharp. penetrating. fruity	10
Val	Methylpropanal		Malty	1
Leu	3-Methylbutanal		Malty	0.2
Ile	2-Methylbutanal		Malty	4
Phe	2-Phenylethanal		Flowery. honey-like	4

[a] الميتيونال سوف يشرح في 4.1.3.5.

2.1.3.5 البيرانون Pyranones

يتشكل المالتول (3-هيدروكسي-2-متيل-H4-البيران-4-ون) من السكريات كما ذكر في 4.4.4.2.4 ويملك رائحة شبيه بالكراميل. وجد في سلسلة من الأغذية (الجدول 17.5)، ولكن بتراكيز غالباً في مجال عتبة الرائحة العالية نسبياً والبالغة 9 ملغ/كغ (ماء).

يعزز المالتول الطعم الحلو للطعام وخاصة تلك المتأتية من السكر (قارن 3.6.8) وله القدرة على حجب النكهة المرة لحشيشة الدينار hops والكولا.

يعزز ايتيل المالتول (3-هيدروكسي-2-ايتل-H4-البيران-4-ون) نفس الرائحة ولكن 4 إلى 6 مرات أقوى من المالتول، ولم يكشف عنه بوصفه مكوناً طبيعياً في الطعام ولكنه استعمل في تنكيه الغذاء.

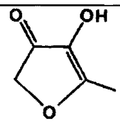
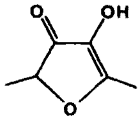
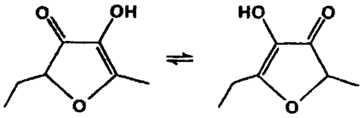
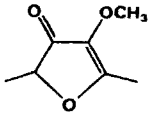
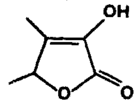
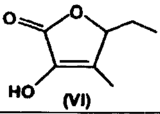
الجدول 17.5: وجود المالتول في الطعام.

المنتج الغذائي	ملغ/كغ	المنتج الغذائي	ملغ/كغ
القهوة المحمصة	45-20	الشوكولا	3.3
الزبدة المسخنة	15-5	البيرة	3.4-0
البسكويت	19.7		

3.1.3.5 مركبات الفورانون Furanones

تعد المركبات -3(2H) و2(5H)-الفورانون أحد المنتجات الكثيرة المتشكلة من تدرك السكريات التـي تنتمي إلى مركبات الرائحة الأخاذة (الجدول 18.5).

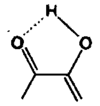
الجدول 18.5: مركبات الفورانون في الطعام.

البنية	مستبدل/الاسم الشائع أو الاسم التجاري (عتبة الرائحة ميكروغرام/كغ، ماء	نوعية الرائحة	مكان الوجود
 (I)	A. 3(2H)-مركبات الفورانون 4-هيدروكسي-5-متيل (النورفورانيول) (الكشف الأنفي المباشر 23,000).	منتجات الشوي شبية الهندبة الكراميل	حساء اللحم مرق اللحم
 (II)	4-هيدروكسي-5,2-ثنائي متيل (الفورانيول) (الكشف الأنفي المباشر 60 وغير المباشر 25)	منتجات المعالجة حرارياً الفريز شبيه الأناناس كراميل	الجدول 20.5
 (III)	2-(5)-ايتيل-4-هيدروكسي5-(2)–متيل[a] (ايتيل الفورانيول) (الكشف الأنفي المباشر 7.5)	حلو رائحة معجنات كراميل	صلصة الصويا جبنة ايمنتال Emmental
 (IV)	4-ميتوكسي-5,2-ثنائي متيل (الميزيغوران) (الكشف الأنفي المباشر 3400)	شبيه الشري (النبيذ الإسباني)	الفريز نوع آخر من الفريز[b]
 (V)	B. 2(5H)-(مركبات الفورانون) - 3هيدروكسي-5,4-ثنائي متيل (السوتولون) (الكشف الأنفي المباشر للشكل R 90 وللمزيج الراسيمي كشف غير مباشر: 3)	كراميل حلالة البروتين الشكل 5-7 .	القهوة – الشري التوابل – بذور الحلبة
 (VI)	5-ايتيل-3-هيدروكسي (الهيكسون Abhexon) الحلالة (مباشر: 30 وغير مباشر: 3)	كراميل 4-متيل البروتين	قهوة توابل

[a] واحد من الشكلين التوتوميريين، فقط المماكب5-ايتيل-4-هيدروكسي-2-ميتيل فعال بوصفه مركب رائحة.

[b] Arctic bramble (Rubus arcticus).

تملك المركبات I-III, V وVI في (الجدول 18.5) وكذلك المالتول وحلقي البنتينولون (قارن 2.3.4.2.4) تمايؤ اينول–أوكسو مستوياً ورائحة شبيهة بالكراميل حيث تؤثر pH الوسط في عتبة الرائحة للمحاليل المائية.



(4.5)

يحوي (الجدول 19.5) أمثلة عن الفورانون I وII ويبين أن قيمة العتبة تنقص بتناقص pH الوسط، وكذلك مع الحموض الدسمة (قارن 1.1.2.3) فإن ضغط البخار وبالتالي التركيز في الطور الغازي يزداد بتناقص التفارق.

الجدول 19.5: عتبات الرائحة للمركب4-هيدروكسي-5-متيل-(I)
والمركب4-هيدروكسي-5,2-ثنائي متيل-3(2H)-الفورانون (II)بدلالة قيمة pH المحلول المائي.

pH	العتبة (ميكروغرام/ليتر)	
	I	II
7.0	23,000	60
4.5	2100	31
3.0	2500	21

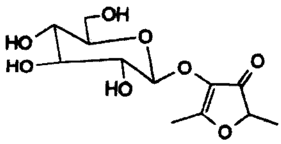
تعزى حقيقة عدم إسهام الفورانون I في رائحة الطعام (الغذاء) إلى عتبة الرائحة المرتفعة له، ولكنه بالمقابل يعد مركباً هاماً بوصفه طليع مركب 2-تيول الفورفوريل (قارن 4.1.3.5). تختفي علاقة الرائحة شبيه الكراميل لدى مَتْيَلة زمر الهيدروكسي في الفورانون II حيث يتشكل المركب IV.

الجدول 20.5: وجود مركب 4-هيدروكسي-5,2-ثنائي ميتل-3(2H)-الفورانون.

الطعام	ملغ/كغ
بيرة خفيفة	0.35
بيرة غامقة	1.3
قشرة الخبز الأبيض	1.96
شراب القهوة[a]	1.5-7
جبنة ايمنتال	1.2
لحم عجل مسلوق	9
الفريز	1-30
الأناناس	1.6-35

[a] قهوة متوسطة التحميص 54غ/ل ماء

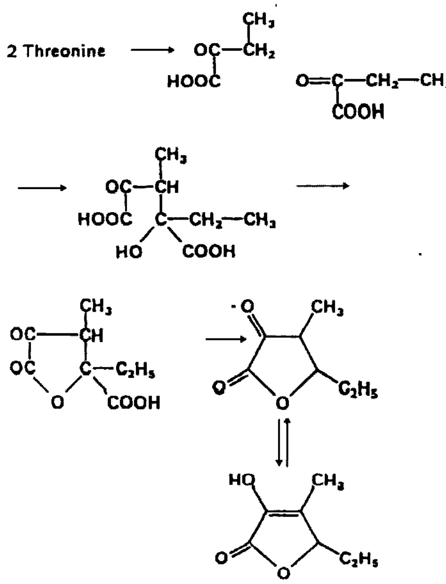
يوضح (الجدول 20.5) مجموعة أطعمة عُين فيها الفورانون II بوصفه مادة رائحة هامة. لما كانت مركبات الفورانون من المنتجات الثانوية لتفاعل *Maillard* وتم تغطية تشكلها في 2.3.4.2.4 و4.4.4.2.4 و6.4.4.2.4. سواءً كان مركب الفورانون II المكتشف في الفاكهة، والموجود جزئياً على شكل β-غليكوزيد (مثال البندورة، الصيغة 5.5).



(5.5)

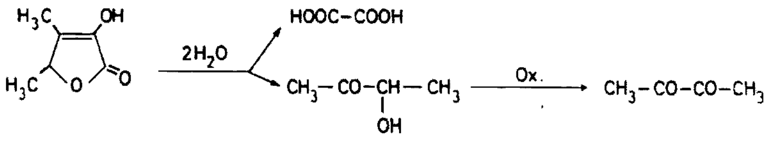
يتشكل حصراً بتفاعلات لا أنزيمية عند قيم pH منخفضة غير واضح. يسهم مركب الفورانون V (السوتولون Sotolon) بشكل هام في رائحة الشيري (النبيذ الأسبانـــي) والنبيذ الأبيض الفرنسي وشراب القهوة وفوق هذا التوابل المصنعة من حلامة (ناتج حلمهة) البروتين protein Hydrolysate (قارن 5.3.7.12). يعد هذا الأخير مركباً عديم التناظر المرآتـــي تختلف متخايلاته في عتبة الرائحة العائدة لها (الجدول 18.5) ولكن دون اختلاف في نوعية الرائحة. يتشكل هذا المركب بتفاعل

Maillard (قارن 4.4.2.4) كما وينتج أيضاً من 4-هيدروكسي ايزولوسين (مثال: بذور الحلبة، قارن 4.2.1.1.22). يملك الفورانون VI (الهيكسون abhexon) نوعية رائحة مماثلة (للسولوتون soloton) ويتشكل بالتكاثف الألدولي لمركب - 3,2البنتانديون وغليكول ألدهيد، الذي يمكن الحصول عليه من تفاعل *Maillard* أو من التكاثف الألدولي لجزئيين من حمض - αالبوتيريك، ويعد هذا الأخير بدوره منتج تدرك للتريونين (الشكل 16.5).



الشكل 16.5: تشكل 5-ايتيل-3-هيدروكسي-4-متيل-2(5H)-الفورانون من التريونين بالتسخين.

لا يَكونُ التحليل الكمي لمركبات الفورانون سهلاً نظراً لذوبالها المرتفع في الماء مما يجعل مردود استخلاصها من الأطعمة المائية قليلاً إضافة سهولة تفككها، مثال السوتولون (المعادلة 6.5)، لهذا الغرض استعملت طريقة التحليل بالتخفيف النظائري للحصول على قيم صحيحة.



(6.5)

4.1.3.5 التيولات، تيوالايترات، ثنائي وثلاثي السولفيدات Thiols, Thioethers, Di-and Trisulfides

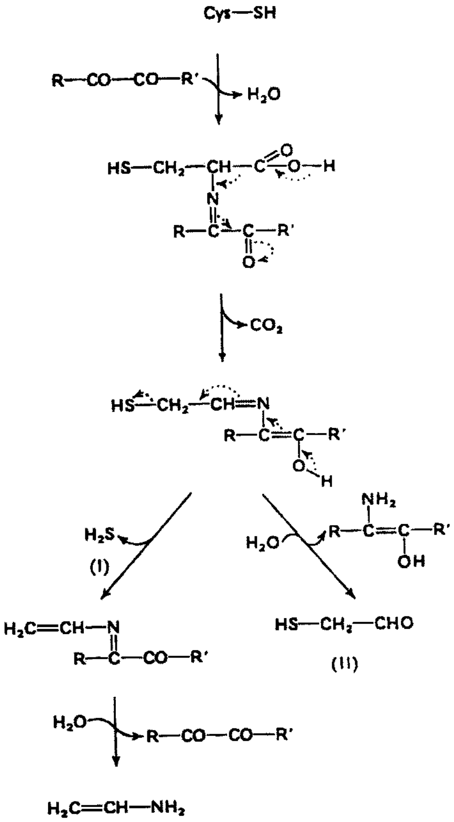
تَنتُجُ مركبات الكبريت بوفرة من السيستئين والسيستين وأحادي السكاريد والتيامين والميتيونين عند تسخين الطعام، البعض منها مركبات رائحة قوية جداً (الجدول 21.5) وتعد مسؤولة عن توليد ميّزات رائحة زكية ولكن البعض الآخر منها يكون مسؤولاً عن سمات رائحة غير مستساغة ومهيجة.

إنّ التيولات مكونات هامة لرائحة الغذاء بسبب رائحتها المركزة ولوجودها كمنتجات متوسطة قادرة على التفاعل مع المركبات الطيارة الأخرى سواء أكان بتفاعل إضافة إلى زمر الكربونيل أو إلى الروابط الثنائية.

الجدول 21.5: الخواص الحسية لمركبات الكبريت الطيارة.

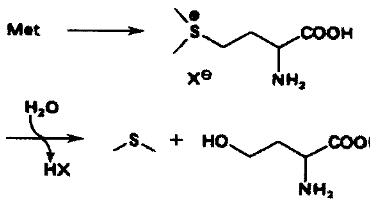
المركب	الرائحة: النوعية	الرائحة: العتبة ميكروغرام/ليتر[a]
Hydrogen sulfide	كبريتـــي، فاسد	10
Methanethiol	كبريتـــي، فاسد	0.02
Dimethylsulfide	هليون، مطبوخ	1.0
Dimethyldisulfide	شبيه الكرنب والملفوف	7.6
Dimethyltrisulfide	شبيه الكرنب والملفوف	0.01
Methional	البطاطا المسلوقة	0.2
Methionol	كبريتـــي	5.0
3-Methyl-2-butenethiol	حيوانـــي	0.0003
3-Mercapto-2-butanone	كبريتـــي	3.0
3-Mercapto-2-pentanone	كبريتـــي	0.7
2-Mercapto-3-pentanone	كبريتـــي	2.8
2-Furfurylthiol	محمصة (مشوية)-شبيهة القهوة	0.012
2-Methyl-3-furanthiol	اللحم المسلوق	0.007
Bis(2-methyl-3-furyl)disulfide	شبيه اللحم	0.00002
3-Mercapto-2-methylpentan-1-ol	شبيه اللحم- شبيه البصل	0.0016

[a] في الماء



الشكل 17.5: تفكك السيستئين وفق آلية تدرك *Strecker*: تشكل H2S(I) أو 2-مركبتو الايتانال (II).

يُحصل على سلفيد الهيدروجين و2-مركبتوا الأسيت ألدهيد أثناء تدرك *Strecker* لمركب السيستئين (الشكل 17.5). يؤدي الميتيونين وبطريق مماثل إلى تشكل الميتيونال حيث يعانـــي الأخير حذف من النوع β-محرراً تيول الميتان (الشكل 18.5). ينتج ثنائي ميتيل السلفيد بتفاعل متيلة أثناء تسخين الميتيونين بوجود البكتين:

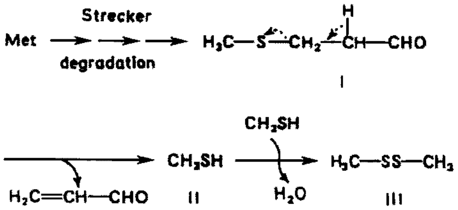

(7.5)

يتأكسد تيول الميتان بسهولة إلى مركب ثنائي متيل السولفيد الذي يمكن أن يعانـــي تفاعل عدم تناسب مشكلاً ثنائي متيل السلفيد وثنائي متيل ثلاثي السلفيد (المعادلة 8.5).

(8.5)

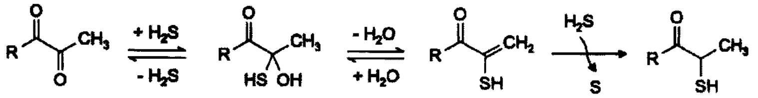
وبسبب عتبة رائحته المنخفضة جداً (الجدول 21.5) فإن ثلاثي السلفيد مركب رائحة فعال وهو غالباً ما يوجد في تحاليل التخفيف كمادة مرافقة لتيول الميتان. لم يعرف لغاية الآن سبب وجوده سواء أكان بمثابة مركب مشتق من الغذاء أو نتيجة تداخل أو التباس أثناء عزل ورفع تركيز المركبات الطيارة.

باستثناء 2-مركابتوإيثانول ذي التفاعلية الرائعة فإن مركبات الكبريت الآنفة الذكر وجدت عملياً في جميع الأطعمة الحاوية البروتين لدى تسخينها أو تخزينها لفترات طويلة.



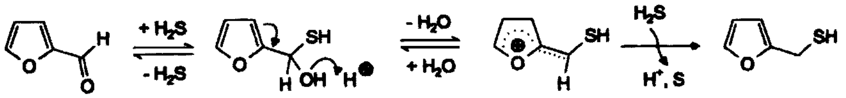
الشكل 18.5: تدرك الميتيونين إلى الميتيونال وتيول الميثان وثنائي متيل السلفيد

تنتج مركابتو الألكانات (الصيغة 9.5) من إضافة H_2S إلى مركبات α-ثنائي الكيتون المتشكلة من تفاعل *Maillard* (قارن 2.3.4.2.4و4.4.2.4) وبحذف الماء وبتفاعل يدعى السلفهدرلة المرجعة reductive sulfhydrylation (هدرجة إرجاعية بهيدروجين H_2S). يتشكل انطلاقاً من 3,2-البنتاديون مماكبان موضعان هما 2-مركابتو-3-البنتانون (2M3D) و3-مركابتو-2البنتانون (3M2P)، ويسهم هذا الأخير اسهاماً هاماً في رائحة اللحم (قارن 2.9.12). بينت مجموعة تجارب نمذجة أجريت باستعمال عدة مركبات أحادية السكاريد (قارن 3.9.12) أن مردود 2M3P و3M2P في حالة الريبوز أكبر من حالة الغلوكوز عند قيمة pH مثلى تبلغ 5.0. تعزا النتائج المثالية هذه على الأرجح إلى الحقيقة المتمثلة بسهولة تحرر H_2S من السيستئين عند قيم pH منخفضة وإلى سهولة تشدف مركبات أحادي السكاريد وتشكل مركبات ثنائي الكيتون عند قيم pH مرتفعة.


(9.5)

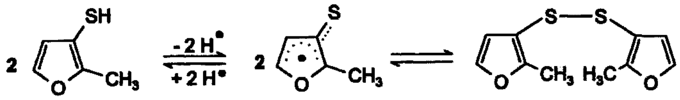
يعد 2-فورفوريل التيول (FFT) مركب رائحة مفتاحي للقهوة المحمصة (قارن 7.3.3.1.21) ويلعب دوراً في رائحة اللحم ورائحة قشرة رغيف خبز الشليم (قارن 2.9.12 و3.3.3.4.15). يظهر هذا المركب لدى تحميص الخبز الأبيض المخبوز مع كمية كبيرة من الخميرة. ينتج FFT من المركب الطليع الفورفورال الذي يضيف H_2S حسب الفرضية لإعطاء إسيتال نصفي تيولي (المعادلة 10.5) متبوعاً بحذف الماء ومن ثم سلفهدرلة مرجعة، تُعطي FFT ومن جهة أخرى يمكن أن يتشكل FFT من الكحول

الفورفورالي بعد حذف الماء وإضافة سلفيد الهيدروجين. يعد الكحول الفورفورالي أحد منتجات تفاعل *Maillard* الأساسية الطيارة. تحتوي القهوة المحمصة على FFT وتيولات أخرى طيارة ليست فقط بشكلها الحر ولكن أيضاً بشكلها المرتبط بجسور ثنائي السلفيد إلى السيستئين والببتيدات-SH والبروتينات. يمكن أن تتحرر التيولات بالإرجاع، مثال مع ثنائي تيوالاريتريول.

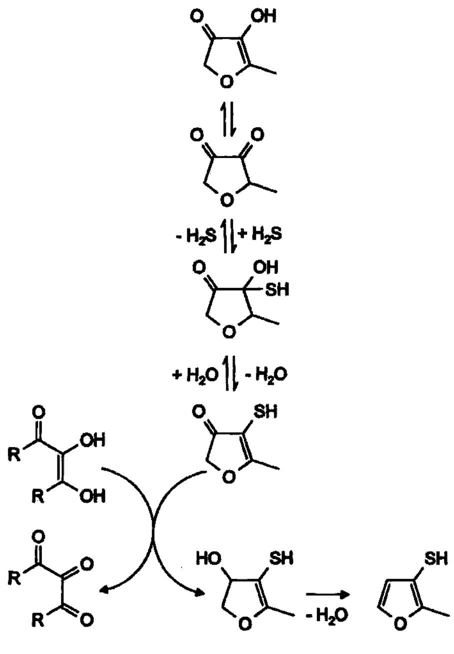


(10.5)

يملك مصاوغ FFT وهو 2-متيل-3-الفوران تيول (MFT) عتبة رائحة منخفضة مماثلة (الجدول 21.5) ولكنه يختلف بنوعية الرائحة. يفوح مركب MFT برائحة شبيهة اللحم المسلوق ويعد بدوره أحد مركبات الرائحة المفتاحية (قارن 2.5.12). تتمتع الزمرة SH- في MFT بعدم ثباتية معتبرة تفوق تلك العائدة لـ FFT بسبب حدوث تجريد هيدروجين H-abstraction وتولد جذر التيل الذي يستقر بالتوافق مع طنين الحلقة العطرية (المعادلة 11.5). تشكل جذور التييل مُثنوي للحصول على ثنائي (2-متيل-3-فوريل) ثنائي السلفيد الذي يعانـــي لاحقاً عملية تشطر عند درجات حرارة مرتفعة (المعادلة 11.5) مثال أثناء الطهي. يتجدد تكوين MFT لدى احتواء الطعام على مكونات تملك ذرات هيدروجين قابلة للتجريد بوساطة جذور التيل، مثلاً مركبات الريدوكتون. يعد هذا التجدد مرغوباً بالرغم أن مركب ثنائي السلفيد المشتق من MFT يملك عتبة رائحة منخفضة (الجدول 21.5) ورائحته الشبيهة باللحم لها مسحة دوائية على خلاف MFT، ويكون منحنـــي Stevens له أكثر تسطحاً (قارن 4.1.5) ورائحته ليست بالشديدة حتـــى عند مجال التراكيز المرتفعة.



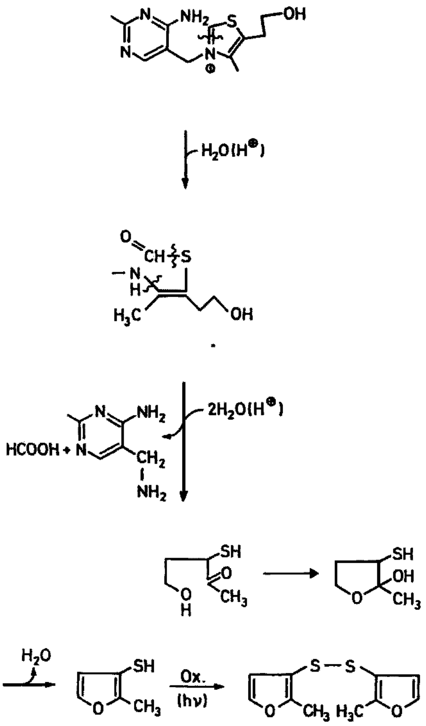
(11.5)



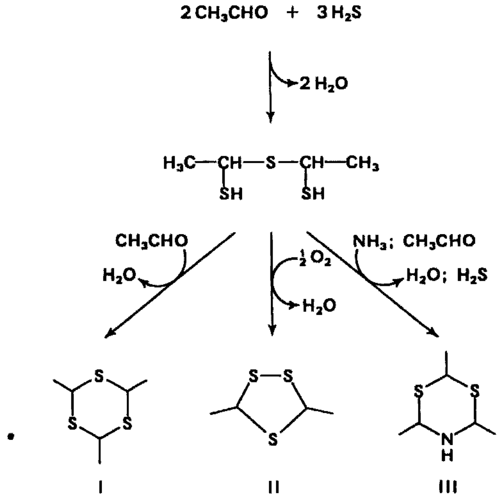
(12.5)

لا يزال قيد الدراسة والمناقشة جعل النورفورانيول (I في جدول 18.5) بمثابة طليع لمركب MFT وكما اقترح في المعادلة 12.5 تقود إضافة سلفيد الهيدروجين إلى تشكل 4-مركبتو-5-متيل-3(2H)-الفورانون الذي يعطي MFT بعد الإرجاع مثلاً

بوساطة مركبات مثل الريدوكتون الناتجة عن تفاعل *Maillard* وحذف الماء. يمكن أن يتشكل MFT أيضاً في اللحم من حلمهة التيامين (الشكل 19.5). يتميز المركب المتوسط المفترض وهو 5-هيدروكسي-3-مركبتو البنتان-2-أون بتفاعلية عالية. وصفت في أدبية براءة الاختراع ذات الصلة بإنتاج رائحة اللحم مجموعة في التفاعلات تلحظ التيامين بمثابة مركب طليعي.



الشكل 19.5: تشكل2-متيل-3-الفوران تيول وثنائي (2-متيل-3-فوريل) ثنائي السلفيد من التيامين.



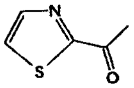
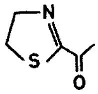
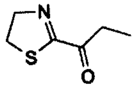
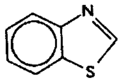
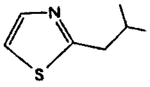
الشكل 20.5: تشكل 6,4,2 ثلاثي متيل-s-الترتيان (I) و5,3-ثنائي متيل4,2,1-ثلاثي التيولان (II) و6,4,2-ثلاثي متيل-6,5-ثنائي هيدرو-5,3,1-ثنائي التيازين (III).

يعد مركب 3-متيل-2-البوتن-1-تيول أحد مركبات رائحة التحميص في القهوة (قارن 7.3.3.1.21) ويمكن أن يسبب النكهة

الرديئة في البيرة (الجدول 5.5). تتشكل عامة فقط كميات صغيرة جداً تبقى فعالة كمركبات رائحة بسبب عتبة الرائحة المنخفضة جداً (الجدول 21.5). يُشرح تشكلُ التيول في الواقع بأن جذر-3-متيل-2-البوتن يتشكل من التربينات بالتحلل الضوئي (البيرة) أو تحت شروط قاسية أثناء عملية التحميص (القهوة). يلاقي عندئذ هذا الجذر جذراً $SH^{\bullet}$- متشكلاً من السيستئين تحت الشروط نفسها. طرحت مركبات الهومولون humulons (2.3.2.1.20) للمناقشة بوصفها مصدر جذر الألكيل في حالة البيرة، أما في القهوة فيعد 3-متيل-2-البوتن-1-ول (الكحول البرينيلي prenyl alcohol) طليعاً محتملاً الذي يعطي التيول بعد حذف الماء وإضافة سلفيد الهيدروجين.

لم يتضح ما إذا السلفيدات I-III في (الشكل 20.5) وثلاثي تيول أسيتون المضاهي لثلاثي تيوالأسيت ألدهيد (I) قد تشكلت حقاً أثناء طهي اللحم أو أنها مركبات خادعة قد نتجت لدى تركيز الجزء الطيار أثناء التحليل (قارن 1.2.5).

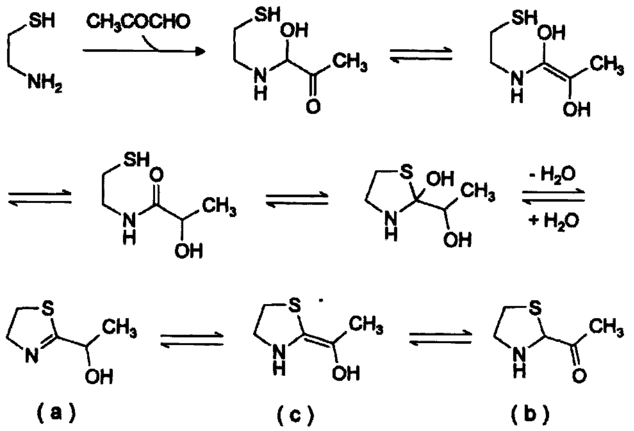
الجدول 22.5: مركبات التيازول والتيازولين في الغذاء.

عتبة الرائحة ميكروغرام/كغ H_2O	نوعية الرائحة	البنية	الاسم
10	حبوب، الفشار	 I	2-Acetyl-thiazole
1	الفشار	 II	2-Acetyl-2-thiazoline
1	الفشار	 III	2-Propionyl-2-thiazoline
	كينولين، مطاط	 IV	Benzo-thiazole
3	أخضر، بندورة، نبيذ	 V	2-Isobutyl-thiazole

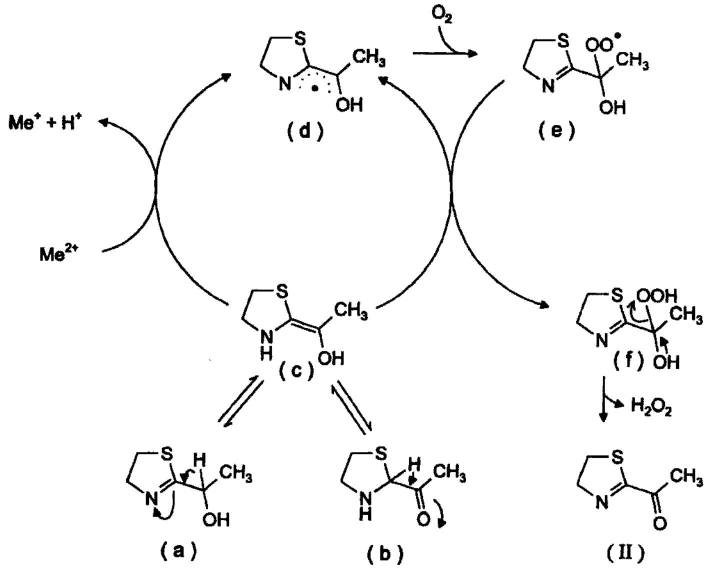
5.1.3.5 مركبات التيازول Thiazoles

كشف عن وجود التيازول ومشتقاته في أطعمة عدة مثل القهوة واللحم المسلوق والبطاطا المسلوقة والحليب المسخن والبيرة. بينت تحاليل تخفيف مستخلص الرائحة أنه من بين المركبات I-III في (الجدول 22.5) يعد 2-أسيتيل-2-التيازولين II الأكثر اسهاماً وبشدة في رائحة لحم البقر المقلي. بينت تجارب نموذجية أن السيستامين المتشكل بنـــزع الكربوكسيل من السيستئين و2-أوكسوالبروبانال طلائع هامة. وحصل على مردود عالٍ من المركب II عند pH = 7.0 مقارنة مع pH 5.0. استُعرِفَت المركبات المتوسطة التـــي يمر بها تفاعل تشكل التيازولين II (الشكل 21.5) ومن بينها مركب 2-(1-هيدروكسي ايتيل) -5,4- ثنائي هيدرو التيازول (*a*) عديم الرائحة و2-أسيتيل التيازوليدين (*b*) والموجود في توازن توتوميري (صِنوانـــي) ومفترض مع 2-(1-هيدروكسي ايتيلين) التيازوليدين (*c*) بمثابة مركب متوسط (الشكل 21.5). تتأكسد المركبات المتوسطة *a* و*b* إلى التيازوليدين II بوساطة اكسجين الهواء وبحضور كميات محفزة من معادن ثقيلة. يفترض أن أيون المعدن مثل Cu^{2+}

يؤكسد الاينيامينول eneaminol (c) إلى الجذر المستقر طنينياً d وفق تفاعل الألكترون الواحد (الشكل 22.5). يصطاد هذا الجذر جزيء الأكسجين مشكلاً جذر بيروكسي (e). يعانـــي الاينيامينول (c) تجريد للهيدروجين حيث يستعمل هذا الأخير في تحويل e إلى 2-أسيتيل-2-هيدروبيروكسيد التيازولين (f) والذي يتفكك إلى التيازولين I وH_2O_2. يؤكسد H_2O_2 أيون المعدن ويجدده لدورة تحفيز جديدة.

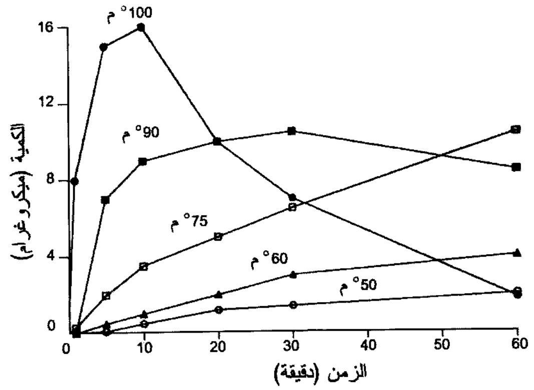


الشكل 21.5: تشكل طلائع 2-أسيتيل-2-التيازولين (بحسب *Hofmann, Schieberle*، 1995).



الشكل 22.5: الأكسدة المحفزة بمعدن لمركب 2-(1-هيدروكسي إيتيل)-5,4-ثنائي هيدروالتيازول و2-أسيتيل التيازوليدين (بحسب *Hofmann, Schieberle*، 1995).

يكون تشكل التيازوليدين II (الشكل 23.5) بأعلى مردود لدى تحويل الطليع b فقط مشروطاً بزمن تفاعل محدد 10 دقائق وبدرجة حرارة 50-100°م، وهذا يتوافق مع تشكل الرائحة أثناء قلي لحم العجل. ويتناقص تركيز II في اللحم مجدداً لدى الاستمرار بالتسخين.

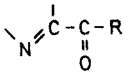


الشكل 23.5: الاعتماد على زمن ودرجة الحرارة في تشكل 2-أسيتيل-2-التيازولين في 2-(1-هيدروكسي إيتيل)-5,3-ثنائي هيدرو التيازول (بحسب *Hofmann* and *Schieberle*، 1996).

يمكن أن يوجد التيازول IV (الجدول 22.5) في الحليب لدى تسخينه ويعد مسؤولاً عن النكهة الرديئة (تَفهُ المذاق)، أما التيازول V (الجدول 22.5) هو مكون لرائحة البندورة. تعزز رائحة منتجات البندورة عادة بإضافة 20-50 جزء من بليون من التيازول V (من أجل الاصطناع الحيوي البيولوجي للمركب انظر القسم 5.2.3.5).

6.1.3.5 مركبات البيرول والبيريدين Pyrroles, Pyridines

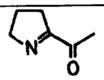
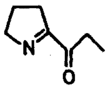
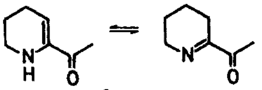
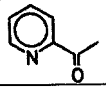
تتضمن المركبات الطيارة المتشكلة لدى تسخين الطعام عدة مشتقات للبيريدين وللبيرول. حظيت المركبات الحلقية اللامتجانسة ذات الزمرة البنيوية التالية التـــي تبدو أنها ذات صلة برائحة التحميص:



(13.5)

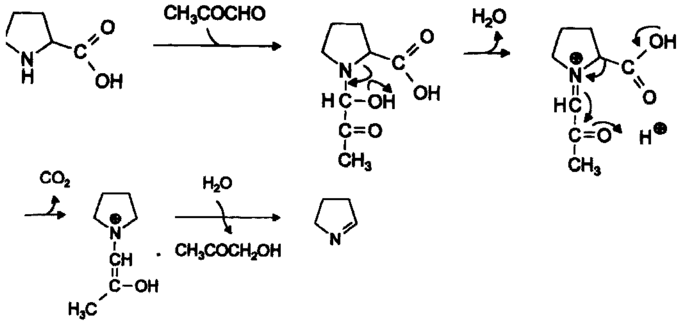
لأنه في الواقع جميع مركبات البيرولين والبيريدين الواردة في (الجدول 23.5) وكذلك 2-أسيتيل التيازول و 2-أسيتيل التيازولين (الجدول 22.5) وأسيتيل البيرازين (الجدول 23.5) تحوي هذه الزمرة وتملك رائحة شبيهة التحميص أو شبيهة البسكويت. تتغير عتبات الرائحة لهذه المركبات بشكل كبير حيث يملك كل من 2-أسيتيل و2-بروبيونيل-1-البيرولين القيم الأخفض.

الجدول 23.5: مشتقات البيرول والبيريدين لها رائحة التحميص.

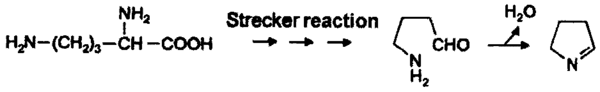
الاسم	البنية	عتبة الرائحة ميكروغرام/كغ ماء)	التوافر
2-أسيتيل-1-البيرولين APy)		0.1	قشرة الرغيف الأبيض والرز. اللحم المطبوخ والفشار
2-بروبيونتريل-البيرولين-1		0.1	الفشار- اللحم المسخن
2-أسيتيل رباعي هيدرو البيريدين ATPy		1.6	قشرة الرغيف الأبيض الفشار
2-أسيتيل البيريدين		19	قشرة الرغيف الأبيض

يؤثر طول زمرة الألكانويل في فعالية الرائحة لأنه لدى الانتقال من 2-بروبيونيل-إلى 2-بوتانويل-1-البيرولين فإن مسحة التحميص تختفي فجأة وتزداد عتبة الرائحة بمقدار كبير.

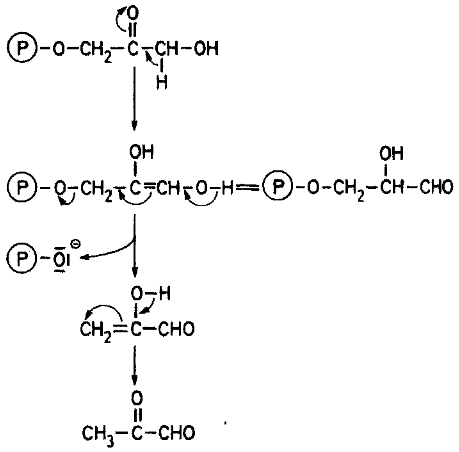
يعد 2-أسيتيل-1-البيرولين (Apy) مسؤولاً عن الرائحة النموذجية الخاصة بقشرة رغيف الخبز الأبيض وتعطي أيضاً رائحة الفشار المستساغة لبعض أنواع الرز المستهلكة في آسيا. يظهر Apy في الاستشراب الغازي غالباً بالشكل الإيميني الموضح في (الجدول 23.5) في حين يظهر 2-أسيتيل رابعي هيدرو البيريدين (ATPy) بمماكبيه الصنوين الايميني والايناميني eneamine-imine. بيّنت تجارب نموذجية أن مركب البيرولين-1 هو طليع لكل من APy وATPy والذي يتشكل بتدرك *Strecker* لكل من البرولين (المعادلة 14.5) والأورنيتين (المعادلة 15.5).



(14.5)



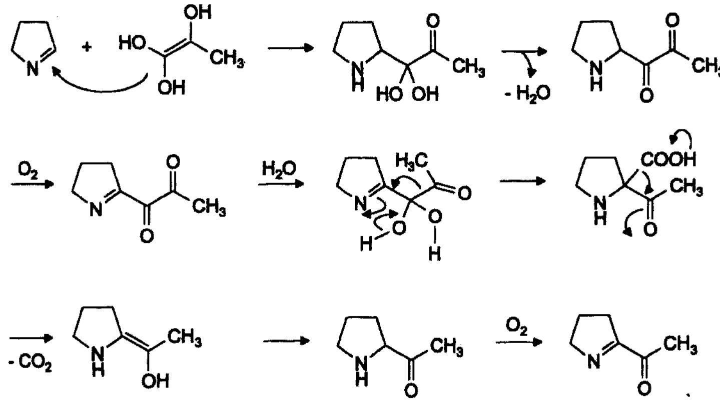
(15.5)



(16.5)

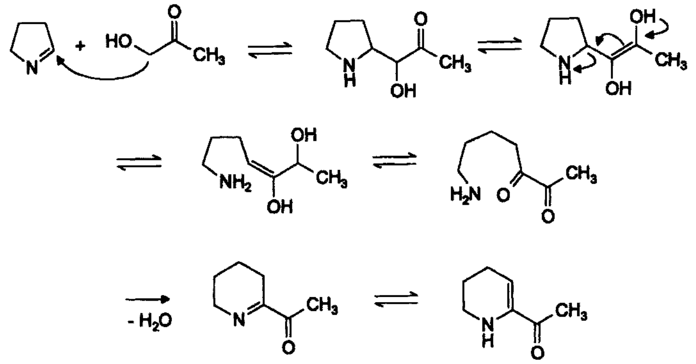
تعد الخميرة مصدراً للأورنيتين لدى عملية خبز الخبز الأبيض حيث وجد بتراكيز تفوق البرولين الحر بأربع مرات، كما تمّ استُعرافُ فوسفات التريوز الموجود أيضاً في الخميرة بمثابة طلائع التي تعطي لدى تسخينها على سبيل المثال 2-أوكسو البروبانال من فوسفات ثنائي هيدروكسي الاسيتون (المعادلة 16.5) والمكتنف بتدرك *Strecker* (المعادلة 14.5). يتشكل 2-أوكسو البروبانال أيضاً من التكاثف الألدولي الرجوعي لمركبات 2,1-ثنائي الكربونيل منقوص الأكسجين-3 أثناء تفاعل *Maillard* (قارن 2.4.4.2.4). وضعت آلية التفاعل التي تشرح تشكل Apy استناداً إلى بحث على النموذج 1-البيرولين-2/أوكسو البروبانال وتجارب الوسم، حيث بينت هذه الأخيرة انه في تفاعل البرولين مع -$[^{13}C]_6$-غلوكوز تحت شروط التحميص تنغرز ذرتا كربون ^{13}C في جزيئ Apy. افتُرض عند انطلاق سلسلة التفاعل إلى Apy أن 2-أوكسو البروبانال (قارن 2.3.4.2.4) الناتج من تدرك الغلوكوز يوجد على شكل هيدرات ويشارك في الهجوم النوكليوفيلي على 1-البيرولين (الشكل 24.5) والمركب الناتج 2-(2,1-ثنائي أوكسوبروبيل) بيروليدين، وهو حساس للأكسجين، يتأكسد بسرعة إلى 2-(1-2-ثنائي

بروبيل) بيرولين. ومن بعد الإماهة يتم نزع كربوكسيل وفق تجربة الوسم. يتبع التفاعلات الآنفة الذكر إعادة ترتيب وبعدها أكسدة لـ Apy.



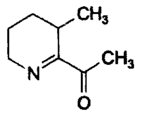
الشكل 24.5: تشكل 2-أسيتيل-1-البيرولين (بحسب *Hofmann, Schieberle*، 1998).

يعد مركب هيدروكسي-2-البروبانون المتشكل بتدرك *Strecker* للحموض الأمينية مثل البرولين (المعادلة 14.5) يكون بشكله الاينولي شريكاً تفاعلياً مع البرولين-1-في تشكيل ATPy (الشكل 25.5). تعطي الإضافة الألدولية للمركبين 2-(1-هيدروكسي-2-أوكسو بروبيل) البروليدين (HOP) الذي يعانـــي فتح حلقة منتجاً 6,5-ثنائي أوكسو هبتيل الأمين. يقود تفاعل شيف اللاحق إلى حلقة سداسية منتجة ATPy.



الشكل 25.5: تشكل 2-أسيتيل رباعي هيدرو البريدين (بحسب *Hofmann, Schieberle*، 1995).

يعتمد مسار التفاعل الموضح في (الشكل 25.5) على تعيين HOP بوصفه مركبا متوسطاً في تشكيل ATPy وعلى تجربة نموذجية استعمل فيها 2-متيل-1-البيرولين عوضاً عن 1-البيرولين. نتج مركب 2-أسيتيل-3-متيل-6,5,4,3-رباعي هيدرو البيريدين (الصيغة 17.5) بانزياح زمرة المتيل من الموقع 2 في الحلقة الخماسية للمركب الأولي إلى الموقع 3 من الحلقة السداسية للمنتج. يمكن توضيح هذه الإزاحة (زيحان) فقط من خلال آلية تكبير الحلقة (الشكل 25.5).

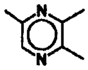
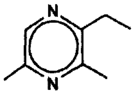
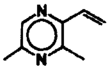
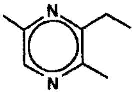
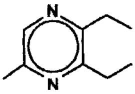
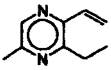
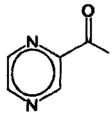
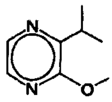
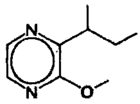
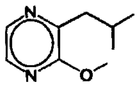


(17.5)

تسمح مقارنة مسارات التفاعل الموضحة في الشكلين 24.5 و25.5 باستنتاج أن نسبة تركيز 2-أوكسو البروبانال إلى

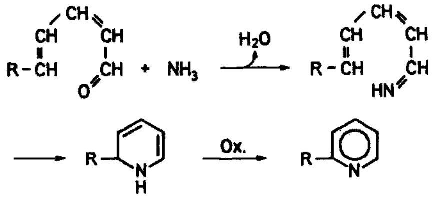
هيدروكسي-2-البروبانون في الطعام هي التـــي تحدد أياً من المركبين Apy أو ATPy المفضل تشكله من البرولين. يكون تشكل ATPy هو المفضل والسائد لدى احتواء الطعام حموضاً أمينية حرة حيث يسيطر والحالة هذه تدرك *Strecker*. وهذا يمكن أن يوضح أفضلية تشكل ATPy (430 ميكروغرام/كغ) مقارنة بـــ Apy (24ميكروغرام/كغ) لدى إنتاج الفشار.

الجدول 24.5: مركبات البيرازين في الطعام.

البنية	المستبدل	نوعية الرائحة	قيمة عتبة الرائحة (مغ/ل؛ ماء)
 (I)	Trimethyl-	ترابي	90
 (II)	2-Ethyl-3,5-dimethyl-	ترابي، مشوي (محمص)	0.04
 (III)	2-Ethenyl-3,5-dimethyl-	ترابي، مشوي (محمص)	0.1
 (IV)	2-Ethyl-3,6-dimethyl-	ترابي، مشوي (محمص)	9
 (V)	2,3-Diethyl-5-methyl-	ترابي، مشوي (محمص)	0.09
 (VI)	2-Ethenyl-3-ethyl-5-methyl-	ترابي، مشوي (محمص)	0.1
 (VII)	Acetyl-	حبوب محمصة	62
 (VIII)	2-Isopropyl-3-methoxy-	البطاطا	0.002
 (IX)	2-sec-Butyl-3-methoxy-	ترابي	0.001
 (X)	2-Isobutyl-3-methoxy-	فليفلة حريفة (الفلفل الأحمر)	0.002

ولو أن عتبة الرائحة تزيد بعامل مقدار (10) فإن مسحة الرائحة الشبيهة بالفشار تبقى معتمدة على أكسدة ATPy إلى

-2أسيتيل بريدين. ويحصل على تأثير عظيم واضح على الرائحة بأكسدة ATPy إلى 2-استيل بيرول الذي ليس له عتبة رائحة تزيد على قوة 5 من 10 ولا تعطي رائحة التحميص. ويساهم 2-بنتيل بريدين برائحة كرائحة دهن الخروف المشوي (رائحة دهنـــي شحمي عتبة الرائحة: 0.12 ميكروغرام/كغ ماء). وهي تعطي عيباً في الرائحة لمنتجات فول الصويا (قارن 1.1.3.16) وإن الطلائع التـــي استعرفت هي الأمونيا من تحلل الاسبارجين والغلوتامين و 4,2-ديكا داي اينال:



(18.5) R: $CH_3-(CH_2)_4$

7.1.3.5 مركبات البيرازين Pyrazines

يتشكل عدد كبير من مركبات البيرازين الطيارة لدى تسخين الطعام، عُرف منها سبعون مركباً فقط من فئة ألكيل البيرازين الحاوية عناصر الكربون والهيدروجين والنتروجين. كشفت تحاليل التخفيف للقهوة وقشر الخبز واللحم المقلي ومشروب الكاكاو الكحولي، فقط عن أول ستة مركبات ذُكرت في (الجدول 24.5) حيث تبلغ قيمة عامل تخفيف النكهة لكل من البيرازين II وV القيم الأعلى.

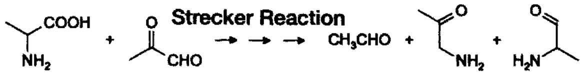
بينت الدراسات وفق تقانة الاستشراب الغازي المربوطة بمقياس الشم، بأن مركبات البيرازين II وIII وV وVI (الجدول 24.5). تملك أخفض قيم عتبات رائحة (0.07 l/pmol هواء) تم قياسها على الإطلاق لهذه الفئة من المركبات (قارن 3.6.5). تُنتج المركبات II وV في الطعام بتراكيز أعلى من III وVI (مثال: القهوة 7.3.3.1.21)، وكحصيلة لهذه النسبة المفضلة للتركيز إلى عتبة الرائحة (تركيز/عتبة الرائحة) تتفوق فعالية الرائحة لكل من II وV على تلك العائدة لمركبات ألكيل البيرازين الأخرى.

الجدول 25.5: تشكل مركبات أليكل البيرازين ذات الرائحة الفعالة بتسخين الألانين مع 2-اوكسو البربانال[a].

البيرازين[b]	الكمية (ملغ)
2-Ethyl-3,5-dimethyl-(II)	27
2-Ethyl-3,6-dimethyl-(IV)	256
2-Ethyl-5,6-dimethyl-	2.6
2,3-Diethyl-5-methyl-(V)	18

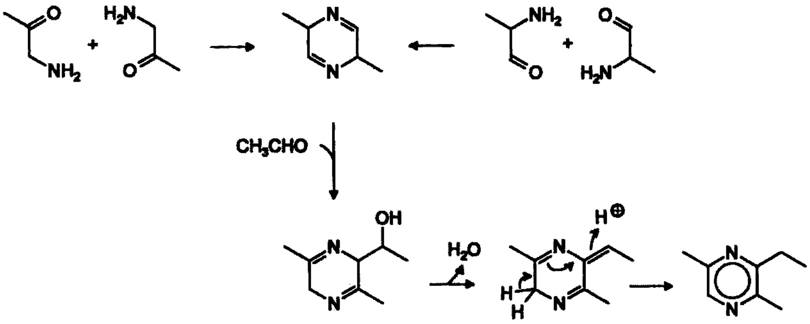
[a] مزيج من التفاعلات (2 ميلي مول لكل متفاعل 5.6 pH)
تسخين للدرجة 180°م لمدة 7 دقائق.
[b] الارقام الرومانية وفق ما هو وارد في الجدول 24.5.

تملك مركبات البيرازين I وIV قيم عتبات رائحة أعلى بكثير من القيم العائدة للمركبات II وIII وV وVI (الجدول 24.5)، حيث ما زال يمكن كشف هذه القيم بتحاليل التخفيف بسبب تشكلها بتراكيز مرتفعة لدى تسخين الطعام، وبالتالي يمكن أن يعوض جزئياً عن ضعف رائحتها. يعد 2-أوكسوالبروبانال والألانين طلائع لمركبات البيرازين II وIV وV وكذلك لمركب 2-ايتيل-6,5-ثنائي متيل البيرازين الذي يكون عديم الرائحة بتراكيزه المتوافرة في الطعام، أما فيما يتعلق بتشكل فئة البيرازين في الطعام فيتبوأ البرازين IV مركز الصدارة في التجارب النموذجية (الجدول 25.5) متبوعاً بالبيرازين II ومن ثم V. افترض ومن أجل شرح آلية تشكل II وIV حدوث تفاعل *Stecker* بين الألانين و2-أمينو البروبانال بوصفه يمثل تفاعل البدء منتجاً الأسيت ألدهيد وأمينو الأسيتون و2-أمينو البروبانال (قارن المعادلة 19.5).

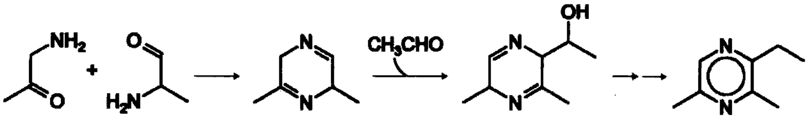


(19.5)

يتكون طليع بيرازين IV 6,3-متيل ثنائي هيدرو البيرازين، المتشكل من تكاثف جزيئتين من أمينو الأسيتون مع جزيئتين من 2-أمينو البروبانال (المعادلة 20.5). يعطي الهجوم النوكليوفيلي لثنائي هيدرو البيرازين على زمرة الكربونيل العائدة للأسيت الدهيد المتبوع بإطراح الماء مركب البيرازين IV. تشرح هذه الآلية أيضاً تشكل البيرازين II بإفتراض أن 5,3-ثنائي متيل ثنائي هيدرو البيرازين المنتج بتكاثف أمينو الأسيتون مع 2-أمينو البروبانال (المعادلة 21.5) هو المنتج المتوسط. يمكن أن تعزى أفضلية تشكل البيرازين IV بالمقارنة مع II إلى كمية 2-أمينو البروبانال الأقل من كمية أمينو الأسيتون والمنتجين وفق تفاعل *strecker* بسبب كون زمرة الألدهيد في 2-أوكسو البروبانال أكثر تفاعلية من الزمرة الكيتونية، ومن ناحية ثانية يلزم كلا مركبي أمينو الكربونيل وبنفس المقدار لاصطناع البرازين II (المعادلة 21.5). يبدو أن مركبات البيرازين VIII-X (الجدول 24.5) ذات الرائحة القوية هي منتجات ثانوية استقلابية في بعض النباتات المستعملة كطعام وفي الأحياء المجهرية (قارن 6.2.3.5)، وبما أنها ذات ثباتية عالية فتبقى صامدة حتى أثناء تحميص القهوة (قارن 7.3.3.1.21).



(20.5) (IV)



(21.5) (II)

الجدول 26.5: الطلائع والخواص الحسية للأمينات.

الأمين	الحمض الأميني الطليع	الرائحة النوعية	التركيز ملغ/ليتر زيت	التركيز ملغ/ليتر ماء[a]
2-Methylpropyl	Val	رائحة السمك، شبيهة الأمين، رائحة الشعير	8.0	48.3
2-Methylbutyl	Ile	رائحة السمك، شبيهة الأمين، رائحة الشعير	4.9	69.7
3-Methylbutyl	Leu	رائحة السمك، شبيهة الأمين، رائحة الشعير	3.2	13.7
2-Phenylethyl	Phe	رائحة السمك، شبيهة الأمين، رائحة العسل	55.6	89.7
3-(Methylthio)propyl	Met	رائحة السمك، شبيهة الأمين، بطاطا مسلوقة	0.4	0.3

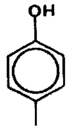
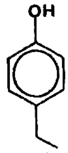
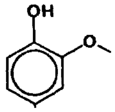
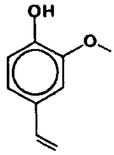
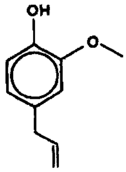
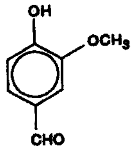
[a] pH 7.5

8.1.3.5 الأمينات Amines

لا تتشكل الألدهيدات (قارن 1.1.3.5) فقط بتفاعل *Streker* إنما تتشكل الأمينات أيضاً (قارن 7.4.4.2.4). تعتمد عتبات الرائحة لهذه الأمينات (أمثلة في الجدول 26.5) على pH الوسط. يُنتج تفاعل نزع الكربوكسيل الإنزيمي للحموض الأمينية

أمينات مماثلة للتـــي تنتج من تفاعل *Strecker*. يوضح (الجدول 26.5) الطلائع من الحموض الأمينية اللازمة. يحدث كلا التفاعلين على سبيل المثال لدى إنتاج الكاكاو مع أفضلية لتفاعل *Strecker*. يتشكل مركب ثلاثي متيل الأمين ذو الرائحة الخاصة القوية من تفاعل تدرك الكولين (قارن 4.4.4.2.11).

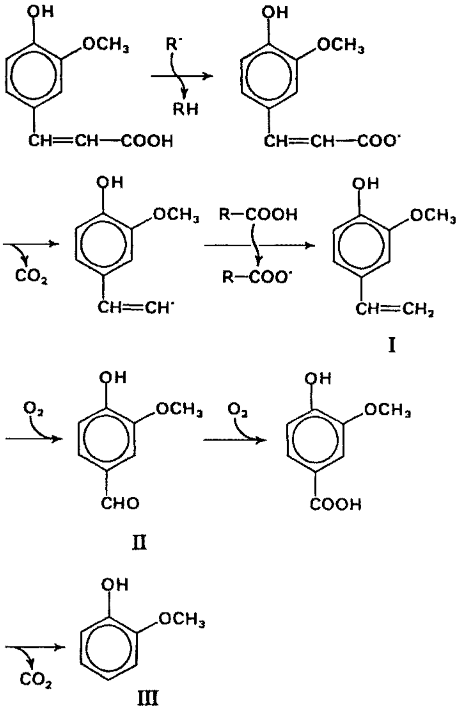
الجدول 27.5: الفينولات في الأطعمة (الطعام).

الحدوث	عتبة الرائحة (ميكروغرام/كغ، ماء)	نوعية الرائحة	البنية	الاسم
القهوة، النبيذ الاسباني، الحليب، المكسرات المحمصة، الهليون	55	دخانية	 (I)	p-Cresol
الحليب، صلصة الصويا، الفول السوداني المحمص، البندورة، القهوة		خشبية	 (II)	4-Ethylphenol
القهوة، الحليب، الخبز المقرمش، اللحم (المقلي)	1	دخانية، محروقة، حلو	 (III)	Guaiacol
البيرة، الحليب، الفول السوداني المحمص	10	خشنة، دخانية	(IV)	4-Vinylphenol
القهوة، البيرة، التفاح (المطبوخ)، الهليون	5	شبيهة القرنفل	 (V)	2-Methoxy-4-vinylphenol
معجون البندورة، البراندي، الخوخ، الكرز	1	شبيه البهارات	 (VI)	Eugenol
الفانيليا، الروم، القهوة، الهليون (المطبوخ)، الزبدة	20	الفانيليا	 (VII)	Vanillin

9.1.3.5 الفينولات Phenols

تتدرك الحموض الفينولية والليغنين حرارياً أو تتفكك بوساطة الأحياء المجهرية إلى الفينولات حيث يُكشف عنها في الطعام. يعرض (الجدول 27.5) قائمة بعض هذه المركبات.

يستعمل الدخان المتولد من حرق الخشب (التحلل الحراري لليغنين) في عملية التدخين البارد أو الساخن لمنتجات اللحوم والأسماك. تعد هذه العملية بدورها عملية إغناء بالفينول حيث تخترق أبخرة الفينول النسيج العضلي للحم والسمك. تحتوي بعض المشروبات الكحولية مثل الويسكي الاسكتلندي والزبدة أيضاً كميات قليلة من بعض الفينولات التـي يعد وجودها مكمِّلاً لرائحتها النموذجية المميزة. كشفت تجارب نموذجية عن وجود حمض الفيروليك بوصفه طليعاً هاماً. يتشكل 4-فينيل الغواياكول بمثابة منتجٍ رئيسي أثناء عملية التحلل الحراري والفانيلين و4-ايتيل الغواياكول والغواياكول بوصفها منتجات ثانوية. افترض من أجل تفسير مثل هذا التفاعل الذي يرافق على سبيل المثال عملية تحميص القهوة أو التجفيف الحراري للمولت يجب افتراض التشكل الحراري لجذور حرة تنظم تفكك نماذج مختلفة للحموض الفينولية (مثال: التفكك الحراري لحمض الفيروليك (الشكل 26.5). يمكن أن يتشكل مركب بارا فينيل الغواياكوْل من حمض الفيروليك أثناء عملية بسترة عصير البرتقال منتجاً طعماً تفهاً عند تراكيز لا تتجاوز 1ملغ/كغ.



الشكل 26.5: التدرك الحراري لحمض الفيروليك. 4-فينيل الغواياكول (I) والفانيلين (II) والغواياكول (III) (بحسب *Tressl* et al.، 1976).

2.3.5 التفاعلات الإنزيمية Enzymatic Reactions

تتشكل مركبات الرائحة بتفاعلات عدة كجزء من عمليات الاستقلاب الطبيعية لدى الحيوانات والنباتات والأحياء المجهرية. تعد التفاعلات الأنزيمية المنطلقة لدى تمزق الأنسجة اثناء تشريح وتقطيع الفواكه والخضار على درجة كبيرة من الأهمية. يمكن أن تكتنف الأنزيمات بشكل غير مباشر في تشكل الرائحة من خلال التزويد بمستلزمات المرحلة التمهيدية

للعملية، كأن تقوم مثلاً بتحرير الحموض الأمينية من البروتينات المتاحة والسكر من عديد السكاريد أو مركبات أورتو الكينون من الفينولات والتـــي تتحول لاحقاً بتفاعلات لا إنزيمية. تعزز الأنزيمات بهذه الطريقة رائحة الخبز واللحم والبيرة والشاي والكاكاو.

الجدول 28.5: منتجات التحلل الحراري لبعض الحموض الفينولية (T: 200°م؛ هواء).

الحمض الفينولي	المنتج	التوزع %
Ferulic acid	4-Vinylguaiacol	79.9
	Vanillin	6.4
	4-Ethylguaiacol	5.5
	Guaiacol	3.1
	3-Methoxy-4-hydroxy-acetophenone (Acetovanillone)	2.6
	Isoeugenol	2.5
Sinapic acid	2,6-Dimethoxy-4-vinylphenol	78.5
	Syringaldehyde	13.4
	2,6-Dimethoxyphenol	4.5
	2,6-Dimethoxy-4-ethylphenol	1.8
	3,5-Dimethoxy-4-hydroxy-acetophenone (Acetosyringone)	1.1

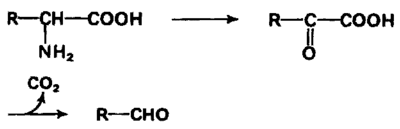
1.2.3.5 المركبات الكربونيلية، الكحولات Carbonyl Compounnds, Alcohols

تعد الحموض الدسمة والحموض الأمينية طلائع لعدد كبير من الألدهيدات الطيارة في حين يعد تدرك السكريات مصدراً للإيتانال فقط حيث يحتل الايتانال درجة بالغة الأهمية بوصفه علامة تدل مثلاً على كون عصير البرتقال والليمون الهندي طازجاً وذلك بسبب فعالية رائحته عند التراكيز المرتفعة.

يتعرض حمض اللينوليئيك وحمض اللينولينيك في الفواكه والخضار إلى تدرك مؤكسد بوساطة أنزيم الليبو كسيجيناز منفرداً أو مشتركاً مع أنزيم الهيدروبيروكسيدلياز كما هو موضح في الأقسام 2.2.7.3 و3.2.7.3. يعطي التشطر المؤكسد أوكسو الحموض والألدهيدات والكحولات الأليلة. ومن بين الألدهيدات المتشكلة الهكسينال و(E)-2-الهكسينال و(z)-3-الهكسينال و/أو (E)-2-النونينال و(Z)-3-النونينال و(E,Z)-6,2-النونادينيال و(Z,Z)-6,3-النونادينيال هي مركبات رائحة مهمة.

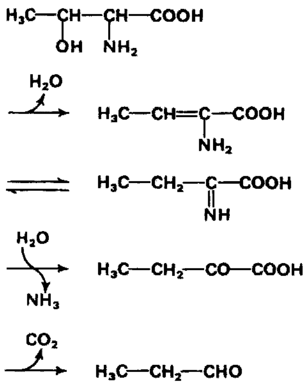
تظهر هذه الألدهيدات غالباً مباشرة بعد تفتت النسج بوجود الأكسجين. يُرجع جزء من الألدهيدات أنزيمياً إلى الكحولات الموافقة. بالمقارنة يبدي الليبوكسيجيناز والهيدرو بيروكسيدلّياز من الفطور نوعية تفاعل مختلفة. يعاني حمض اللينوليئيك المتوافر بنسب عالية في شحميات الفطور تشطراً مؤكسداً متحولاً إلى R(-)-1-أوكتين-3-ول و10-أوكسو-8-(E)حمض الديكينوئيك (قارن 3.2.7.3). يتأكسد الكحول الأليلي بشكل قليل بوساطة أكسجين الهواء إلى الكيتون الموافق، وبسبب عتبة الرائحة البالغة مئة مرة أقل (جدول 32.3) يعتبر هذا الكيتون مع الكحول مسؤولاً عن رائحة الفطر الطازج وجبنة الكاممبير.

إن هذه الألدهيدات المتشكلة بتدرك *Strecker* (قارن 1.1.3.5، الجدول 16.5) يمكن الحصول عليها كمنتجات استقلابية ثانوية لتفاعل انتقال الأمين الأنزيمي أو نزع الأمين المؤكسد للحموض الأمينية. تتحول الحموض الأمينية أولاً أنزيمياً إلى الحموض α-الكيتون ومن ثم إلى الألدهيدات بتفاعل نزع كربوكسيل جانبـــي:



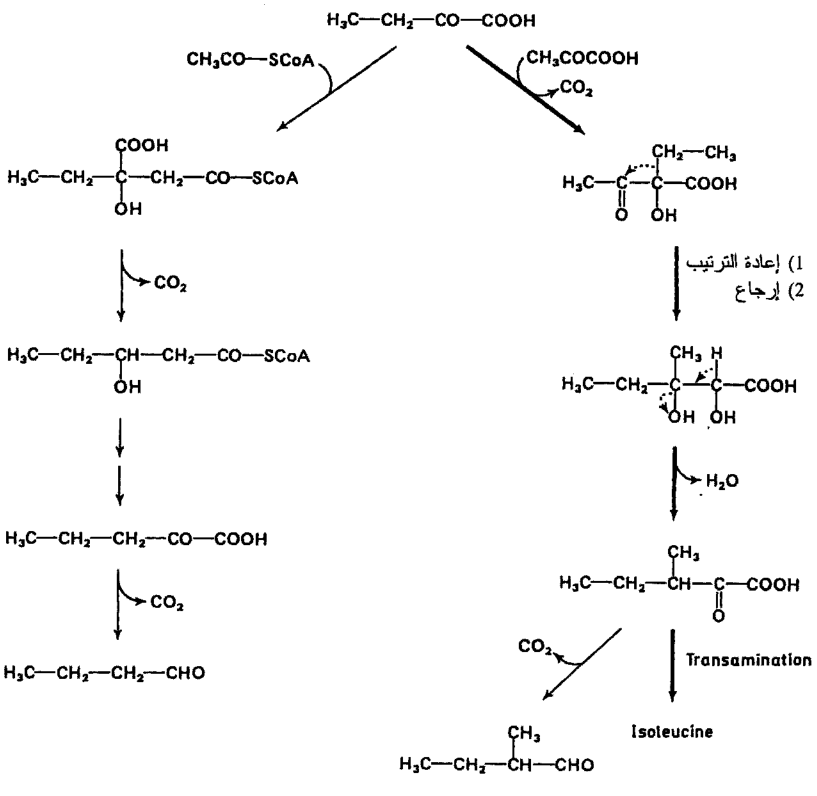
(22.5)

يقدر التريونين بخلاف الحموض الأمينية الأخرى على استبعاد جزيء ماء متبوعاً بنـــزع كربوكسيل لاحق معطياً البروبانال:



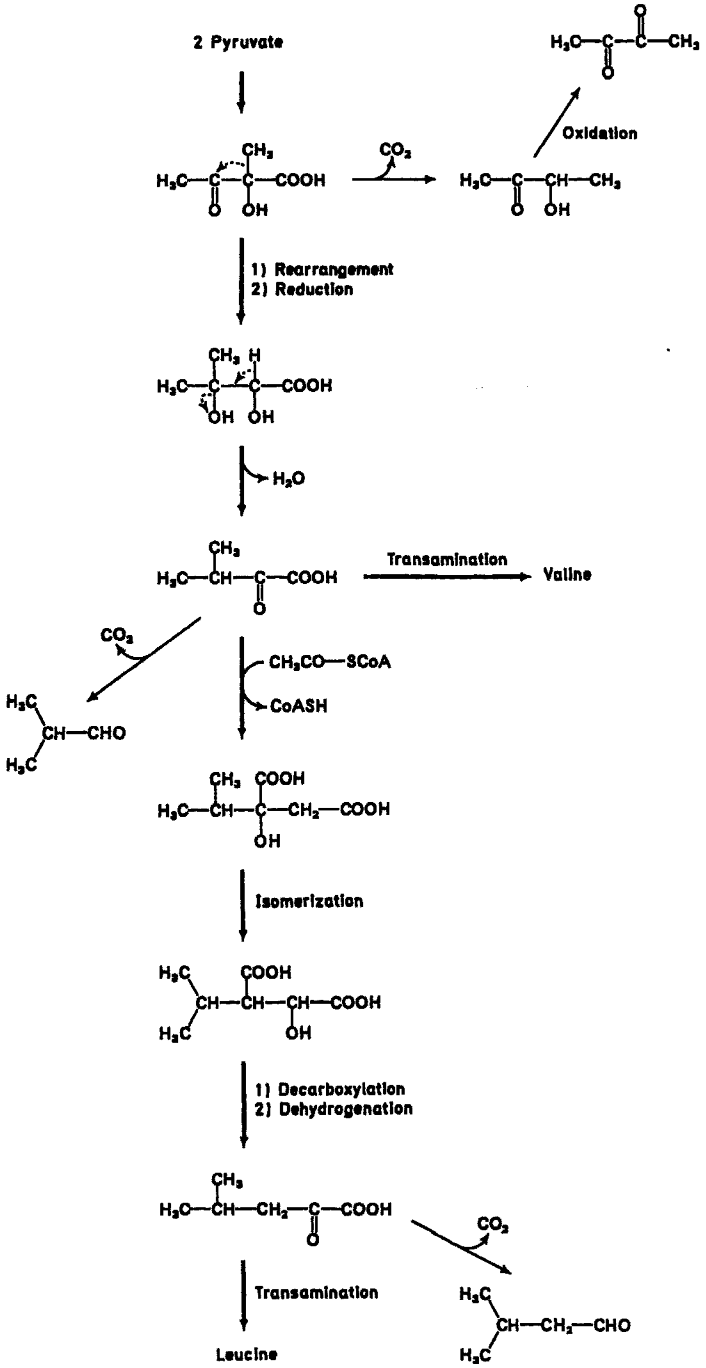
(23.5)

تحوي النباتات والطعام المختمر على العديد من الألدهيدات المشتقة من الحموض الأمينية.



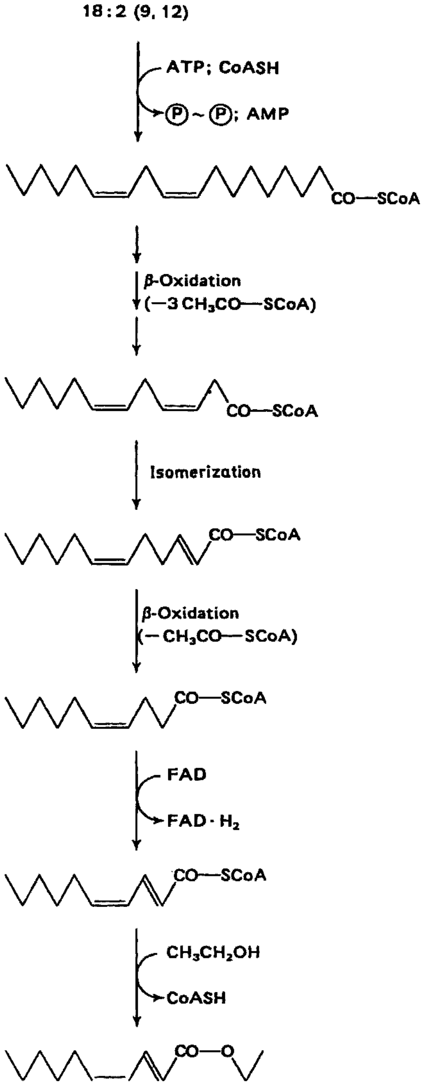
الشكل 27.5: تشكل الألدهيدات أثناء الاصطناع الحيوي للإيزولوسين (بحسب *Piendl*، 1969)
المسار الرئيس غامق المسار الجانبـــي فاتح لعملية الاستقلاب

وضحت دراسة تضمنت استعمال الخميرة *الفطرية السكرية* الجِعَوِيَّة Saccharomyces cerevisiae منشأ متيل البروبانال و2-متيل البوتانال و3-متيل البوتانال، حيث تشكلت بكميات مهملة من التفكك ولكن غالباً من منتجات ثانوية أثناء الاصطناع الحيوي للفالين واللوسين وايزو اللوسين.



الشكل 28.5: تشكل مركبات الكربونيل أثناء الاصطناع الحيوي للفالين واللوسين (بحسب *Piendl*، 1969). ← المسار الرئيس ← المسار الجانبـــي لعملية الاستقلاب

يبين (الشكل 27.5) أن حمض α-كيتو البوتيريك والمشتق من التريونين يمكن أن يتحول إلى الايزولوسين في حين يتشكل البوتانال و2-متيل البوتانال بتفاعلات جانبية.



الشكل 29.5: الاصطناع الحيوي للإستر الايتيلي لحمض-(Z,E)-4,2-الديكادينيوئيك في الإجاص (بحسب *Tresse* and *Jenning*، 1974).

يعد 2-أسيتو حمض اللبن الناتج من تكاثف جزيئتين من البيروفات (pyruvate) منتجاً متوسطاً في تفاعل الاصطناع الحيوي لكل من الفالين واللوسين (الشكل 28.5)، ومع ذلك يمكن أن يعاني 2-أسيتو حمض اللبن وبتفاعل جانبي نزع للكربوكسيل مشكلاً الأسيتوين acetoin طليع مركب*ثنائي الأسيتيل. يتفرع المسار الاستقلابي عند α-كيتو-3-متيل حمض البوتيريك مشكلاً متيل البروبانال ويتفرع ثانية عند α-كيتو-4-متيل حمض الفاليريك مشكلاً 3-ميتيل البوتانال (الشكل 28.5).

تم الكشف عن الأنزيم النازع للكربوكسيل decarboxylase من حموض α-كيتو الكربوكسيلية مشكلاً الألدهيدات في البرتقال. يوضح (الجدول 29.5) ركائز نوعية لهذا الأنزيم.

الجدول 29.5: ركائز نوعية للإنزيم النازع للكربوكسيل من حموض 2-أوكسو الكربوكسيلية في عصير البرتقال.

الركيزة	% V_{rel}
Pyruvate	100
2-Oxobutyric acid	34
2-Oxovaleric acid	18
2-Oxo-3-methylbutyric acid	18
2-Oxo-3-methylvaleric acid	18
2-Oxo-4-methylvaleric acid	15

يمكن لإنزيم كحول هيدروجيناز (نازع هيدروجين الكحول) (قارن 1.1.3.2) إرجاع الألدهيدات المشتقة من الحموض الدسمة والحموض الأمينية المستقلبة إلى الكحولات الموافقة.

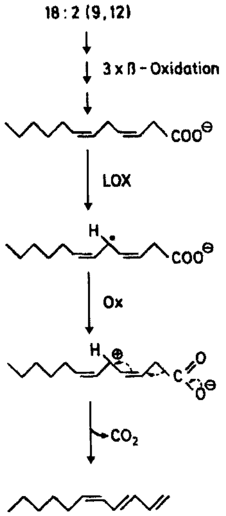
$$R-CH_2-OH+NAD^+ \leftrightarrow R-CHO+NADH+H^+ \quad (24.5)$$

إن تشكل الكحول في النباتات والأحياء المجهرية يحبذ بشدة بتوازن التفاعل وبسيطرة NADH على NAD^+ ومع ذلك فإن نوعية الأنزيم تتغير بشكل كبير. تُرجع الكحولات الحاوية أكثر من خمس ذرات كربون في العديد من الحالات ببطء وأما مع الألدهيدات المتشكلة بسرعة من خلال التشطر المؤكسد للحموض الدسمة غير المشبعة ينتج مزيجٌ من الكحولات والألدهيدات تسود فيه الأخيرة.

2.2.3.5 الهدروكربونيات، الاسترات Hydrocarbons, Esters

تحوي الفواكه والخضار (مثل: الاناناس، والتفاح، والإجاص، والدراق، وفاكهة الآلام، والكيوي، والكرفس، والبقدونس) على هدروكربونيات C_{11} غير المشبعة التـــي تلعب دوراً هاماً بوصفها مواد رائحة. تحظى المركبات (Z,E)-5,3,1-إنديكاترين و(Z,Z,E)-8,5,3,1-انديكاترين باهتمام كبير، إذ تملك رائحة توابل لاذعة وبلسمية شبيهة الصنوبر عند تراكيز قليلة. تتشكل الهدروكربونيات وفق آلية مفترضة انطلاقاً من الحموض الدسمة غير المشبعة مروراً بمراحل عدة تبدأ بأكسدة من النوع β وتحفيز بوجود الليبوكسيجيناز وتأكسد الجذر إلى أيون الكربونيوم وأخيراً نزع الكربوكسيل. توضح (المعادلة 26.5) المسار الافتراضي لتشكل (Z,E)-5,3,1-إنديكاترين انطلاقاً من حمض اللينو لينيك.

$$R-CO-SCOA+R'-OH \rightarrow R-CO-O-R'+CoASH \quad (25.5)$$



(26.5)

تعد الاسترات مكونات رائحة نوعية للعديد من الفواكه التـــي تصطنع فقط بوساطة الخلايا السليمة.

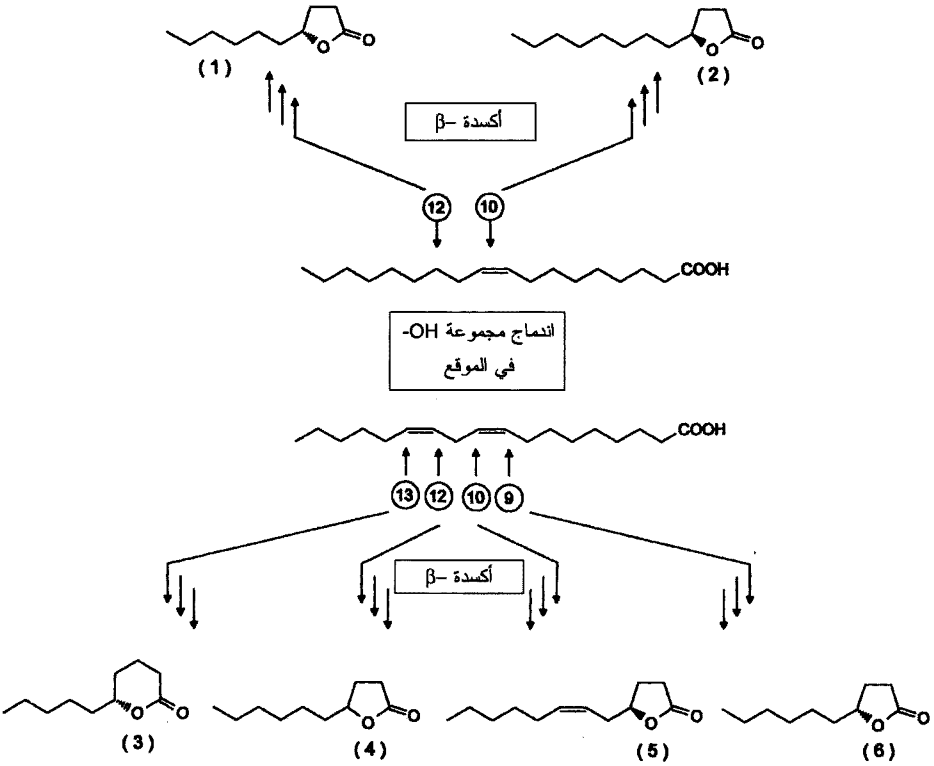
ينشأ Acyl-CoA من تأكسد β للحموض الدسمة وأيضاً أحياناً من استقلاب الحمض الأمينـــي. يوضح (الشكل 30.5) مثالاً كيف يُصنع مركب ايتيل (Z,E)-4,2-ديكاديينوات الهـــام بوصفه مركب رائحة في الإجاص انطلاقاً من حمض اللينوليئيك.

يقدم (الجدول 30.5) معلومات حول عتبة الرائحة لبعض الاسترات. وجد أن الاسترات ذات التفرع الميتيلي والناتجة عن استقلاب اللوسين وايزو اللوسين تملك قيماً منخفضة جداً. تتميز الأسيتات بقيم عتبات رائحة أعلى من تلك العائدة للإسترات الايتيلية الموافقة.

تتحلمه الاسترات بسرعة بوساطة أنزيم الهدرولاز لدى مجانسة الفواكه بهدف تضيع العصير مؤدياً إلى إضعاف الرائحة.

3.2.3.5 اللاكتونات Lactones

وجد العديد من اللاكتونات في الطعام بعض منها نموذجية تنتمي إلى مركبات الرائحة الخاصة بالزبدة وزيت جوز الهند وأنواع مختلفة من الفواكه وموضحة في (الجدول 31.5).

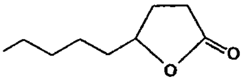
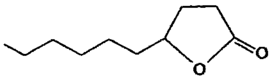
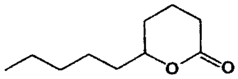
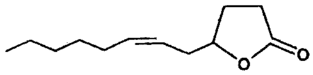
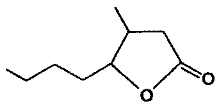


الشكل 30.5: الاصطناع الحيوي لمركبات γ- وδ- اللاكتونات من حمض الأولييك وحمض اللينوليئيك (بحسب *Tressel*، 1996).
(1) R-γ-ديكااللاكتون، (2) S-δ-دوديكااللاكتون، (3) R-δ- ديكااللاكتون، (4) γ- ديكااللاكتون، (5) R-(Z)-6-γ-دوديكين اللاكتون، (6) R-γ- نونا اللاكتون.

الجدول 30.5: عتبات الرائحة للإسترات.

المركب	عتبة الرائحة (ميكروغرام/كغ، ماء)
Methylpropionic acid methyl ester	7
2-Methylbutyric acid methyl ester	0.25
Methylpropionic acid ethyl ester	0.1
(S)-2-Methylbutyric acid ethyl ester	0.06
Butyric acid ethyl ester	0.1
Isobutyric acid ethyl ester	0.02
3-Methylbutyric acid ethyl ester	0.03
Caproic acid ethyl ester	5
Cyclohexanoic acid ethyl ester	0.001
(R)-3-Hydroxyhexanoic ethyl ester	270
Caprylic acid ethyl ester	0.1
(E,Z)-2,4-Decadienoic acid ethyl ester	100
trans-Cinnamic acid ethyl ester	0.06
Benzoic acid ethyl ester	60
Salicylic acid methyl ester	40
Butyl acetate	58
2-Methylbutyl acetate	5
3-Methylbutyl acetate	3
Pentyl acetate	38
Hexyl acetate	101
(Z)-3-Hexenyl acetate	7.8
Octyl acetate	12
2-Phenylethyl acetate	20

الجدول 31.5: اللاكتونات في الغذاء.

الحدوث	نوعية الرائحة	البنية	الاسم
الطعام الحاوي على الدسم، الخبز المحمص، الدراق	يُشبه بزيت جوز الهند، دسمة		4-Nonanolide (γ-nonalactone)
الطعام الحاوي على الدسم قارن الجدول 13.5	فاكهي، دراق		4-Decanolide (γ-decalactone)
الطعام الحاوي على الدسم قارن الجدول 13.5	زيتي، دراق		5-Decanolide (δ-decalactone)
دسم الحليب، الدراق	حلو		(Z)-6-Dodecen-γ-lactone
المشروبات الكحولية	شبيهة جوز الهند		3-Methyl-4-octanolide (whisky- or quercus lactone)

تعد رائحة اللاكتونات إلى حد ما محببة ومستساغة لذلك تلقى اهتماماً تجارياً نظراً لاستعمالها في تنكيه الطعام. تتناقص عتبات الرائحة ضمن السلاسل المتماثلة لمركبات γ- وδ- اللاكتون بازدياد الوزن الجزيئي (الجدول 32.5).

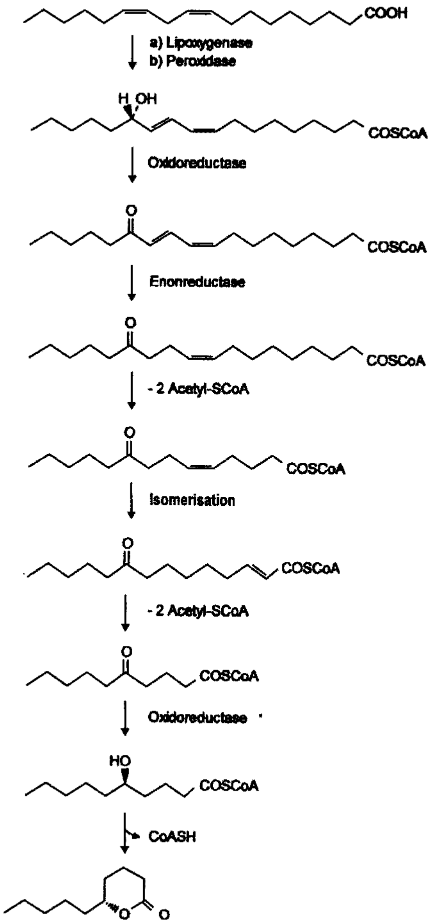
دُرس الاصطناع الحيوي اللاكتونات باستعمال خميرة *Sporobolomyces odorus* وبنيت النتائج نجاعتها للأطعمة النباتية والحيوانية. تشير عملية الوسم بالديتيريوم أن حموض الأولييك واللينوليئيك الطليعية تتأكسد بنوعية فراغية وموضعية إلى هيدركسي الحموض (الشكل 30.5) حيث تقصر بفعل أكسدة β مع تحلق لاحق إلى اللاكتونات. يوضح (الشكل 31.5)

الخطوات المتلاحقة للإصطناع الحيوي لمركب (R)-δ-ديكااللاكتون بوصفه مركب رائحة مفتاحي في الزبدة (قارن 4.3.10).

الجدول 32.5: عتبات الرائحة للاكتونات.

المركب	عتبة الرائحة (ميكروغرام/كغ، ماء)
γ-*Lactones*	
γ-Hexalactone	1600
γ-Heptalactone	400
γ-Octalactone	7
γ-Nonalactone	30–65
γ-Decalactone	11
γ-Dodecalactone	7
δ-*Lactones*	
δ-Octalactone	400
δ-Decalactone	100
6-Pentyl-α-pyrone	150

يُستقلب حمض اللينوليئيك لدى الأبقار ويتشكل (Z)-6-دوديكين-γ-اللاكتون بوصفه منتجاً ثانوياً (الشكل 30.5) والذي يعزز برائحته المميزة نكهة الزبدة في حين يكون غير مرغوبٍ في اللحم.



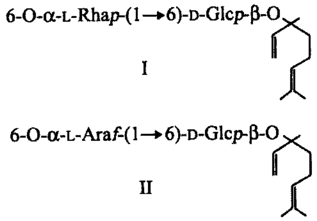
الشكل 31.5: تشكل R-δ-ديكااللاكتون في حمض اللينوليئيك. (بحسب *Tressel* et al.، 1996).

يتشكل لاكتون السنديان المميز لمشروب الويسكي لدى حفظ المشروبات الكحولية في براميل مصنوعة من خشب السنديان يستخلص مركب 3-متيل-4-(4,3-ثنائي هيدروكسي-5-ميتوكسي بنـــزو) – حمض الأوكتانويك من الخشب. وبعد استبعاد ثمالة حمض البنـــزويك يتحلق مشكلاً اللاكتون. يملك المماكبان المقرونان لمركب لاكتون السنديان (4R, 3R و 4S, 3S) عتبات رائحة أقل بعشرة مرات من تلك العائدة للمصاوغين الفراقيين المفروقين (4R, 3S و4S,3R).

4.2.3.5 التربينات Terpenes

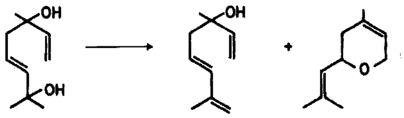
يوضح (الجدول 33.5) التربينات الأحادية والتربينات أحادي ونصف المتوافرة في الفواكه (قارن 6.2.1.18) والخضار (قارن 6.2.1.17) والتوابل (قارن 1.1.1.22) والنبيذ (قارن 9.6.2.20). تغطي هذه المركبات طيفاً واسعاً من مركبات الرائحة وغالباً ما يكون موقعها مرغوباً، (أمثلة في الجدول 34.5). تتغير عتبات الرائحة للتربينات بشكل كبير (الجدول 34.5). توجد بعض التربينات في النباتات المُنَكهة بمثل هذه الكميات الكبيرة على الرغم من امتلاكها عتبات رائحة مرتفعة نسبياً يجعلها قادرة على العمل بوصفها مركبات مؤثرة في الخواص ومميزة، مثل S(+)-α-الفيلاندرين في الشَّبِّث Dill.

توجد التربينات الأحادية ذات زمر هدروكسي مثل اللينالول والجيرانيول والنيرول في عصير الفواكه جزئياً كجزء من الغليكوزيدات. وجد اللينالول-β-الروتينوزيد (I) واللينالول-6-O-α-L-أرابينوفورانوزيل-β-D-الغلوكوبيرانوزيد (II) في نبيذ العنب خاصة والنبيذ عامة (قارن 9.6.2.20).

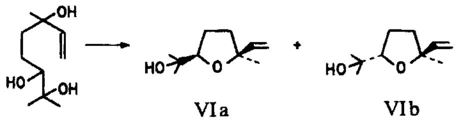


(27.5)

تتحلمه غليكوزيدات التربين في إنتاج المربيات (قارن 11.6.2.1.18) إما أنزيمياً (β-الغليكوزيداز) أو بسبب قيم pH المنخفضة للعصائر. تسرع المعالجة الحرارية هذه العملية بشكل كبير. تعانـــي التربينات الحاوية زمرتين أو ثلاث زمر هدروكسيل تَحَررت تفاعلات أخرى مشكلة الهوترينول (IV) والنيرولوكسيد (V) من 7,3-ثنائي ميتيل الأوكتا-3,1-دين-7,3-ديول (المعادلة 28.5) من عصير العنب أو مركبات مقرون ومفروق – أكسيد الفوران لينالول (VIa وVIb) من - 7,3ثنائي ميتيل الأوكتا-1-ين-7,6,3-تريول من عصير العنب ونسغ الدراق. (المعادلة 29.5).



(28.5) IV V

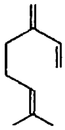


(29.5) VIa VIb

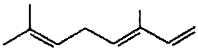
الجدول 33.5: التربينات في الغذاء

Monoterpenes

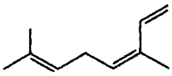
Acyclic (including cyclic derivatives)



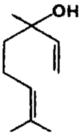
Myrcene (I)



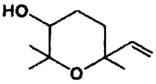
trans-Ocimene (II)



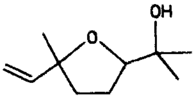
cis-Ocimene (III)



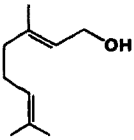
Linalool (IV)



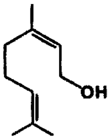
2,6,6-Trimethyl-2-vinyl-5-hydroxytetrahydropyran[a] (IVa)



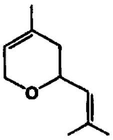
2-Methyl-2-vinyl-5-hydroxyisopropyltetrahydrofuran[a] (IVb)



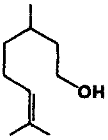
Geraniol[b] (V)



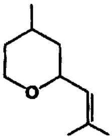
Nerol[b] (VI)



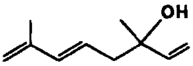
Neroloxide (VIa)



Citronellol[b] (VII)

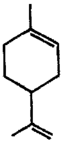


Rose oxide (VIIa)

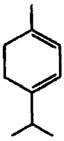


Hotrienol[c] (VIII)

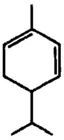
Monocyclic



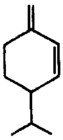
Limonene (IX)



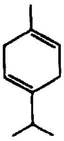
α-Terpinene (X)



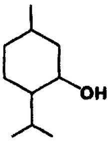
α-Phellandrene (XI)



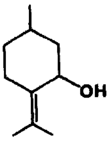
β-Phellandrene (XII)



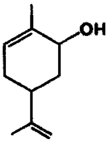
γ-Terpinene (XIII)



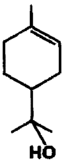
Menthol (XIV)



Pulegol (XV)

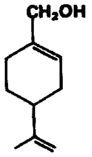


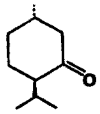
Carveol (XVI)

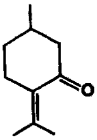


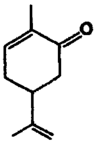
α-Terpineol (XVII)

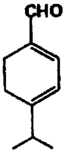
تتمة الجدول 33.5


Perilla alcohol (XVIII)


Menthone (XIX)


Pulegone (XX)


Carvone (XXI)

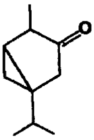

1,3-p-Menthadien-7-al (XXII)

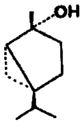
1,8-Cineole (XXIII)

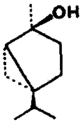
1,4-Cineole (XXIV)

Bicyclic

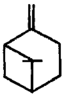
Sabinene (XXV)

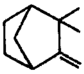

Thujone (XXVI)


(+)-cis-Sabinene hydrate (XXVII)

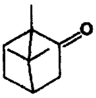

(+)-trans-Sabinene hydrate (XXVIII)

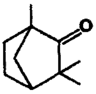
α-Pinene (XXIX)


β-Pinene (XXX)


Camphene (XXXI)

Δ^3-Carene (XXXII)

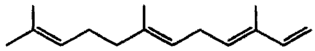

Camphor (XXXIII)


Fenchone (XXXIV)

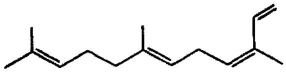
تتمة الجدول 33.5

Sesquiterpenes

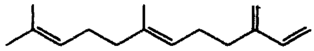
Acyclic



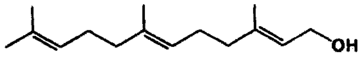
trans-α-Farnesene (XXXV)



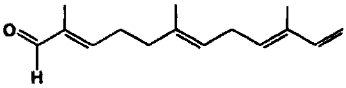
cis-α-Farnesene (XXXVI)



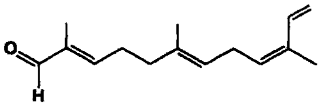
β-Farnesene (XXXVII)



Farnesol (XXXVIII)

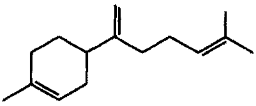


(all-trans)-α-Sinensal (XXXIX)

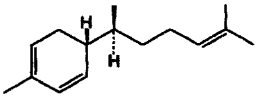


(trans,trans,cis)-α-Sinensal (XL)

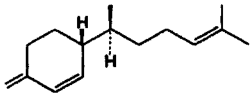
Monocyclic



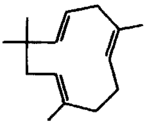
β-Bisabolene (XLI)



(−)-Zingiberene (XLII)

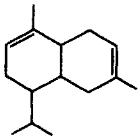


(−)-Sesquiphellandrene (XLIII)

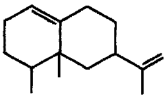


Humulene (XLIV)

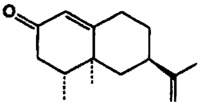
Bicyclic



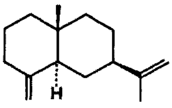
β-Cadinene (XLV)



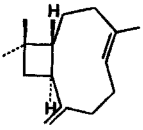
Valencene (XLVI)



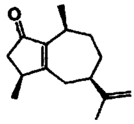
(+)-Nootkatone (XLVII)



β-Selinene (XLVIII)



β-Caryophyllene (XLIX)



L (-) - Rotundone (L)

[a] المركبات IVa وIVb أشير إليه أيضاً بمثابة pyranlinalool oxide وfuranlinalool oxide على الترتيب.

[b] الألدهيدات الموافقة geranial (Va) وneral وcitronella (VIIa) توجد في الطعام. السيترال Citral هو مزيج من neral وgeranial.

[c] (-)-3,7-ثنائي متيل-1,5,7-الأوكتاترايين-3-ول (hotrienol)الموجود في العنب والنبيذ والشاي.

تحوي معظم التربينات على مركز عديم التناظر المرآتي واحد أو أكثر. توجد بعض التربينات بالشكل غير الفعال ضوئياً والشكل L والشكل d في نباتات مختلفة. يختلف المصاوغ المرآتـــي والمصاوغ الفراقي بخصائص رائحتها، على سبيل المثال يملك المنتول (في الجدول 33.5) بالشكل l (1R, 3R, 4S) المتوافر في زيت النعنع رائحة حلوة صافية مبردة ومنعشة، وعلى

العكس من ذلك يملك الشكل d (4R, 3S, 1S) رائحة ذات مسحة غير محببة واضحة مثل المسحة الفينولية والممتزجة بمادة طبية كافورية وعفنة - يتميّز الكارفون (XXI في الجدول 33.5) برائحة تشبه النعنع عندما يكون بالشكل R(−) في حين تتحول إلى رائحة تشبه الكراوية عندما يكون بالشكل S(+). توجد أمثلة أخرى توضح تأثير الكيمياء الفراغية في عتبات الرائحة العائدة للتربينات a7,5,4,a3-رباعي هيدرو-6,3-ثنائي ميتيل-2 (H3)-بنـــزوالفورانون (قارن 5.2.5) و1-بارا-المنتين-8-تيول (قارن 5.2.3.5).

الجدول 34.5: الخواص الحسية لبعض التربينات.

المركب[a]	نوعية الرائحة	عتبة الرائحة (ميكروغرام/كغ، ماء)
Myrcene (I)	عشبية معدنية	14
Linalool (IV)	زهرية	6
cis-Furanlinalool oxide (IVb)	حلوة، خشبية	6000
Geraniol (V)	شبيهة الورد	7.5
Geranial (Va)	شبيهة الليمون	32
Nerol (VI)	شبيهة الليمون	300
Citronellol (VII)	شبيهة الورد	10
cis-Rose oxide (VIIa)	شبيهة رائحة أبرة الراعي	0.1
R(+)-Limonene (IX)	شبيهة الليمون	200
R(−)-α-Phellandrene (XI)	شبيهة التربين-طبية	500
S(−)-α-Phellandrene (XI)	شبيهة الشبث-عشبية	200
α-Terpineol (XVII)	شبيهة الليلك شبيهة الدراق	330
(R)-Carvone (XXI)		50
1,8-Cineol (XXIII)	شبيه الكافور	12
(all-E)-α-Sinensal (XXXIX)	شبيهة البرتقال	0.05
(−)-β-Caryophyllene (XLIX)	تابلي لاذع، جاف فلفلي	64
(−)-Rotundone (L)		0.008

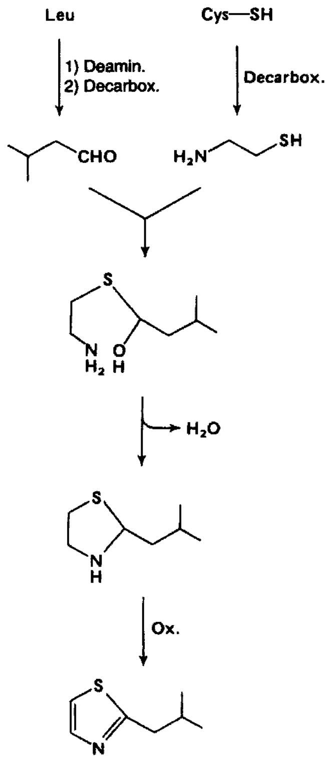
[a] ترقيم المركبات كما هو وارد في الجدول 33.5.

تتأكسد بعض التربينات بسهولة أثناء تخزين الطعام مؤدية إلى حدوث خلل وتدهور في النكهة كما هو وارد في الجدول 5.5 والقسم 1.1.1.22.

5.2.3.5 مركبات الكبريت الطيارة Volatile Sulfur Compounds

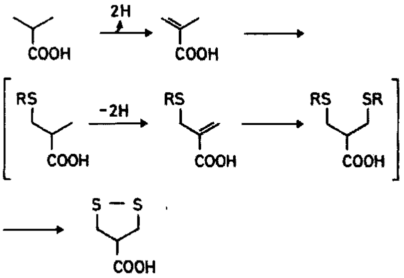
تعزا رائحة العديد من الخضار إلى مركبات الكبريت الطيارة المتشكلة بوساطة تفاعلات أنزيمية مختلفة. تعد الخضار المنتمية إلى الفصيلة الزنبقية والصليبية Brassicacea وLiliaceae أمثلة هامة حيث تتشكل رائحتها من تفكك *الغلوكوزينولات* أو مركبات S-ألكيل-سيستئين-سلفوكسيد (قارن 7.6.2.1.17).

يُسهم ايزوبوتيل التيازول (المركب V، الجدول 22.5) في رائحة البندورة (قارن 13.6.2.1.17) والذي يرجح تشكله بوصفه منتجاً للاستقلاب الثانوي للوسين والسيستئين (التفاعل المقترح 30.5).



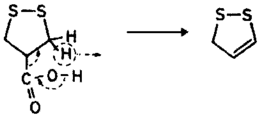
(30.5)

يعد حمض ايزو البوتيريك الطليع لحمض الأسباراجوس (حمض 2,1-ثنائي التيولان-4-كربوكسيل) الموجود في الهليون. ينـزع من حمض ايزو البوتيريك هيدروجين ليعطي حمض متيل الأكريليك والذي يُضاف لاحقاً إلى نوكليوفيل حاوي الكبريت (المعادلة 31.5).



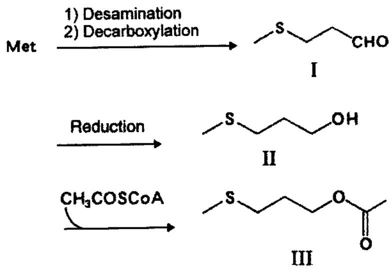
(31.5)

يخضع حمض الاسباراجوس أثناء الطهي إلى نزع كربوكسيل مؤكسد متحولاً إلى 2,1-ثنائي متيول حلقي البنتين (المعادلة 32.5) والذي يسهم في رائحة الهليون.



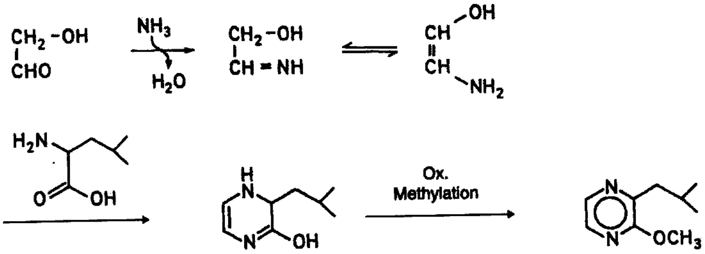
(32.5)

تنشأ مركبات الكبريت الطيارة المتشكلة في النبيذ والبيرة من الميتيونين ومن منتجات جانبية من عملية استقلاب الأحياء المجهرية، وتكون المركبات المتشكلة متمثلة بالميتيونال (I) والميتيونول (II) والأستر البروبيلي لحمض -3-(ميتيل تيو) - الأسيتيك (III)، المعادلة 33.5).



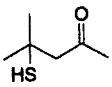
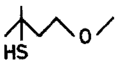
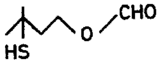
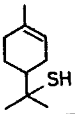
(33.5)

تعد التيولات الثالثية (الجدول 35.5) من بعض أكثر مواد الرائحة شدة، إذ تملك رائحة فاكهية عند تراكيز منخفضة جداً كتلك المتوافرة في الأطعمة. يؤدي ارتفاع تراكيزها إلى رائحة تشبه بول القطط وتدعى بمواد *الرائحة ذات الصلة بالقطط*. كُشف عن التيولات الثالثية في بعض الفواكه وزيت الزيتون والنبيذ (*scheurebe*) والقهوة المحمصة (الجدول 35.5) وهي تسهم بشكل هام في الرائحة وربما تتشكل من إضافة سلفيد الهيدروجين إلى المستقلبات الناتجة عن استقلاب الايزوبرين. يعد مركب 3-مركبتو-3-متيل بوتيل فورمات غير مرغوب به في البيرة لأنه يسبب خللاً في النكهة حتى عند تراكيز أقل من 5 نانوغرام/ليتر. إن 1-بارا-منتين-8-تيول والذي يسهم في رائحة الليمون الهندي هو مركب عديم التناظر المرآتـي. يبدي المتخايل (R) عتبة رائحة منخفضة جداً والموضحة في الجدول 35.5 في حين يملك المتخايل (S) رائحة ضعيفة وغير نوعية.



(34.5)

الجدول 35.5: التيولات الثالثية في الغذاء.

الاسم	البنية	عتبة الرائحة (µg/kg، ماء)	الحدوث
4-Mercapto-4-methyl-2-pentanone		0.0001	الريحان، النبيذ، الليمون الهندي
4-Methoxy-2-methyl-2-butanethiol		0.00002	زيت الزيتون (قارن 1.1.2.3.41) الكشمش الأسود
3-Mercapto-3-methylbutylformate		0.003	القهوة المحمصة
1-p-Menthen-8-thiol		0.00002	الليمون الهندي

6.2.3.5 البيرازين Pyrazines

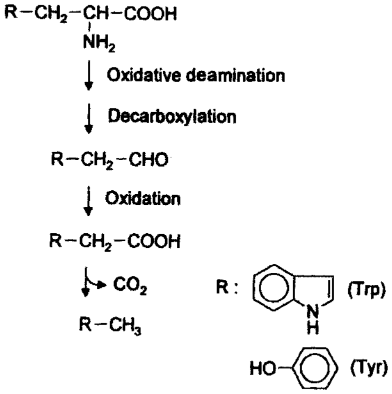
تحوي الفليفلة الشائعة (*Capsicum annum*) (الفليفلة الدَغَلِيَّة) وذات الطعم الحار (*Capsicum frutescens*) تراكيز مرتفعة جداً من مركب 2-ايزوبوتيل-3-ميتوكسي البيرازين في (X الجدول 24.5 للبنية)، إذا يفترض أن اصطناعه حيوياً من اللوسين ويجري وفق المسار الموضح في المعادلة 34.5.

يعد المركب 2-ثانوي بوتيل-3-ميتوكسي البيرازين واحداً في مركبات الرائحة المميزة للجزر.

تنتج مركبات البيرازين أيضاً بوساطة الأحياء المجهرية، فمثلاً عُينت هوية 2-ايزوبروبيل-3-ميتوكسي البيرازين بوصفه منتجاً ثانوياً مستقلباً لـ Pseudomonas taetrolens و Pseudomonas perolans. وهو يعد بدوره مسؤولاً عن الرائحة الترابية العفنة للبيض ومنتجات الألبان والسمك.

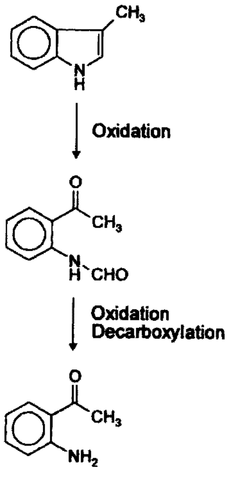
7.2.3.5 السكاتول وبارا الكريزول Skatole, p-Cresol

تَتَدرك الحموضُ الأمينية الترتبوفان والتيروزين بوساطة الأحياء المجهرية إلى السكاتول وبار الكاريزول على الترتيب (قارن المعادلة 35.5).



(35.5)

عُينت عتبة رائحة للسكاتول في زيت بذور الشمس (15.6 ميكروغرام/كغ) وفي النشاء (0.23 ميكروغرام/كغ). يلعب هذا المركب دوراً في رائحة ونكهة جبنة ايمانتال (قارن 5.3.10) ويسبب عيباً في رائحة الفلفل الأبيض (قارن 1.2.1.1.22)، ويرجح تشكله أيضاً لا أنزيمياً من التربتوفان بتدرك *Strecker* متبوعاً بالتأكسد إلى اندوليل حمض الخل ومن ثم نزع للكربوكسيل. يعطي التشطر المؤكسد للسكاتول مركب أورتو أمينو الأسيتوفينون (المعادلة 36.5)، الذي يتميز برائحة حيوانية ويعد مركباً أساسياً لنكهة كعكة tortillas التورتية وقشرة خبز التاكو taco (ضرب من السندويش) المصنعة من طحين الذرة المعالج بالكلس - بدون حامض (ذرة الماسا *Masa corn*). وعلى العكس من ذلك يؤدي وجوده في منتجات الحليب الجافة إلى عيب في النكهة (قارن 2.3.10). تبلغ قيمة عتبة الرائحة لمركب اوتو أمينو الأسيتوفينون 0.2 ميكروغرام/كغ (ماء) وهي قيمة منخفضة جداً في حين يملك بارا أمينو الأسيتوفينون قيمة مرتفعة جداً لعتبة الرائحة وتبلغ 100 ميليغرام/كغ (ماء).

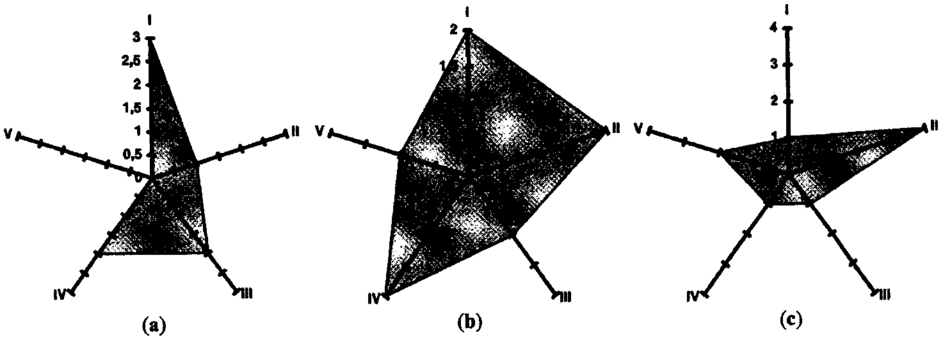


(36.5)

كُشِفَ بارا الكريزول (عتبة الرائحة في النشا 130 ميكروغرام/كغ) كمادة مرافقة للسكاتول في عينات من الفلفل الأبيض تعانـــي عيباً في الرائحة، كما يتشكل أيضاً في زيت الليمون والعصير من تدرك السيترال (قارن 4.5.5).

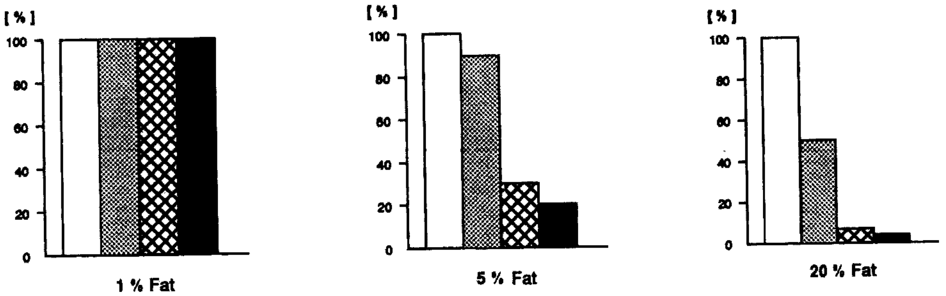
4.5 التآثرات مع مكونات الطعام الأخرى Interactions with Other Food Constituents

تؤدي تآثرات مركبات النكهة مع الشحميات والبروتينات والسكريات إلى الاحتفاظ بالمركبات الطيارة في الطعام، وبالتالي على مستويات هذه المركبات في الطور الغازي، ونتيجة لذلك تؤثر في شدة ونوعية رائحة الطعام. لما كان من الصعب تتبع مثل هذه التآثرات بوضوح في منظومة طعام حقيقية، لذلك نقلت وأسقطت الدراسة على منظومات نموذجية تمثل وبموثوقية المنظومات الحقيقة. حُضر لهذا الغرض منظومات نموذجية من مستحلبات بمحتوى مختلف من الدسم 1% و5% و20% ونكهت بخليط من مركبات الرائحة للمايونيز مؤلف من ثنائي الأسيتيل و(Z)-3-الهكسينول و6,2(Z,E)-النونادييتول وايزوتيوسانات الاليل وتيوسيانات الأليل. تميزت العينة الحاوية على 20% دسماً بالرائحة النموذجية والمتوازنة للمايونيز (الشكل a32.5). تتغير الرائحة بشكل كبير لدى انخفاض محتوى الدسم في العينات حيث سجلت رائحة قشدية لاذعة غير نموذجية في المستحلب الحاوي على 5% دسماً طالما يوجد تناقص في شدات سمات الزبدة والدسم في سيماء الرائحة (الشكل b32.5) في حين سيطرت في المستحلب الحاوي 1% دسم سمة رائحة لاذعة شبيهة بالخردل (الشكل c32.5).



الشكل 32.5: تأثير المحتوى من الدسم في سيماء رائحة المستحلبات: a) 20% دسم b) 5% دسم c) 1% دسم. شدات نوعيات الرائحة زبدي (I) ولاذع، حريف (II) ودسم (III) وحلو (IV) ويانع (V) المقيمة وفق سلم من 1 (ضعيف) حتـــى 4 (قوي). (بحسب *Widder* و*Fisher*، 1966)

بينت التحاليل بتقانة الفراغ الرأسي أن هذا التغيير الكبير في رائحة المستحلبات يعزا إلى تزايد تراكيز مركبات الرائحة الذوابة في الدسم (Z)-3-الهكسينول وايزوتيوسيانات الأليل وتيوسيانات الأليل في الطور الغازي مع تناقص محتوى الدسم (الشكل 33.5) وبالتالي يبقى فقط مركب ثنائي الأسيتيل الذواب في الماء دون أي تغيير (الشكل 33.5).



الشكل 33.5: تأثير محتوى مستحلب من الدسم في تركيز مركبات الرائحة في الطور الغازي (بحسب *Widder and Fischer*، 1996). □ ثنائي الأسيتيل، ■ (Z)-3-الهكسينول، ☒ ايزوتيوسيانات الأليل، ⊡ تيوسياناالأليل.

يقع تركيز مركب الرائحة عالي الفعالية (Z,E)-6,2-النونادييونول (قارن 6.3.10) في الفراغ الرأسي تحت حدود الكشف، لذلك يُكشف عنه بتقانة الاستشراب الغازي المزودة بتقانة الفراغ الرأسي والمرتبطة بمقياس الشم (قارن 2.2.2.5). تبين النتائج في (الجدول 36.5) أن هذا الكحول وكذلك (Z)-3-الهكسينول لا تسهم في رائحة المستحلب الحاوي 20% دسماً، أما في المستحلب الحاوي 1% دسماً فتسيطر فيه مركبات (Z,E)-6,2-النونادييونول وايزوتيوسيانات الأليل وتيوسانات الأليل وتنتج الرائحة اليانعة شبيهة الخردل (الجدول 36.5).

تحتل المعرفة ذات الصلة بربط النكهة إلى وسط طعام صلب من وجهة نظر تنكيه الطعام بأن سلوك النكهة وتصنيع الطعام وتخزينه له درجة بالغة الأهمية

الجدول 36.5: نموذج المايونيز الاستشراب الغازي، مقياس الشم لعينات تقانة الفراغ الرأسي.

مركب الرائحة[a]	نوعية الرائحة	شدة الرائحة[b]		
		1% دسم	5% دسم	20% دسم
ثنائي الأسيتيل	زبدي	3	4	4<
(Z)-3-الهكسينول	يانع	2	1	0
(Z,E)-6,2-النونادينيول	يانع، دسم	4	1>	0
ايزوتيوسيانات الأليل	لاذع وشبيهة الخردل	4	3	1>
تيوسيانات الأليل	لاذع، شبيهة الخردل	4	3	1>

[a] خليط مركبات الرائحة المضافة إليها مستحلب الزيت.

[b] الشدة المعينة لدى استنشاق تيار الغاز الحامل وفق السلم 1 (الضعيف) –4 (قوي).

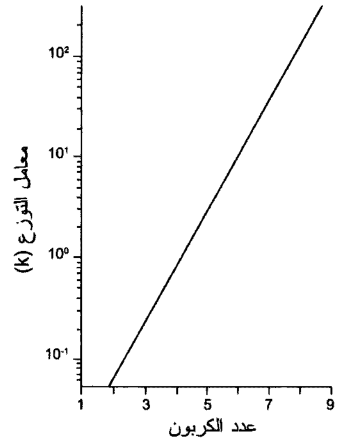
1.4.5 الشحميات Lipids

يتعلق معامل التوزع K لمركبات الرائحة في مستحلب زيت/ماء (قارن 1.15.8) بفعاليتها:

$$K = \frac{C_O}{C_W} \qquad (37.5)$$

حيث C_O تركيز مركب الرائحة في الطور الزيتـــي، C_W تركيز مركب الرائحة في الطور المائي.

في السلاسل المتماثلة مثل كحولات n–الالكانات تزداد قيمة K بازدياد السلسلة (الشكل 34.5).

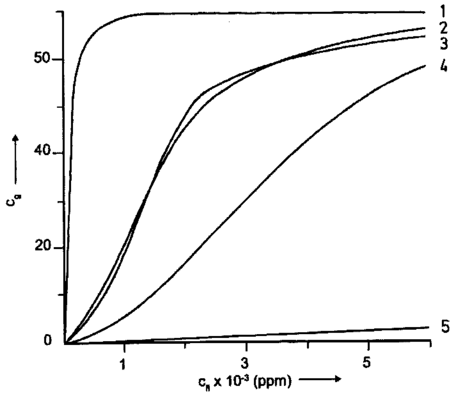


الشكل 34.5: توزع الكحولات النظامية في منظومة زيت/ماء (بحسب *McNulty and Karel*، 1973).

يتناسب ارتفاع ذوبانية المادة الدسمة أو الطور الزيتـــي مع ازدياد الخواص الكارهة للماء التـــي يسببها ازدياد طول

السلسلة. يسلك ضغط البخار سلوكاً معاكساً تماماً حيث يتناقص بازدياد الخواص الكارهة للماء الخاصة بمركبات الرائحة. يتناقص ضغط البخار أيضاً بازدياد حجم الطور الزيتـــي وتزداد في الوقت نفسه عتبة الرائحة وهذا موضح بشكل جيد في (الشكل 35.5). تكون ذوبانية 2-الهبتانون في الحليب كامل الدسم أعلى من حالة الحليب المقشود إذ يسلك الأخير والحالة هذه سلوك طور مائي، في حين يكون تركيز 2-الهبتانون في الطور الغازي هو الأخفض وذلك لدى استبدال الطور المائي بطور زيتـــي (الشكل 35.5).

أثبتت تجارب باستعمال الكحولات النظامية أن سرعة هجرة الجزيئات من الزيت إلى الطور المائي يزداد بازدياد طول سلسلة المركبات الطيارة. يؤخر ازدياد لزوجة الزيت مثل هذا النوع من الهجرة.



الشكل 35.5: تأثير الوسط في تركيز 2-الهبتانون في الطور الغازي (بحسب *Nawar*، 1966). 2-الهبتانون فقط (1)، في الماء (2)، في الحليب المقشود (3)، في الحليب، كامل (4)، في الزيت (5).c_{fl}: التركيز في السائل. c_g: التركيز في الطور الغازي (تزداد إشارة الكشف في تقانة التحليل بالفراغ الرأسي).

2.4.5 البروتينات، عديد السكاريد Proteins, Polysaccharides

يوضح (الشكل 36.5) الخصائص الاشترابية (العبّ) التـــي تتميز بها بروتينات مختلفة لبعض المركبات الطيارة. يرتبط الايتانول إلى حد كبير بهذه البروتينات ربما بمساعدة الروابط الهيدروجينية. يحدث ارتباط مركبات الرائحة اللاقطبية على الأرجح إلى المناطق الكارهة للماء من سطح البروتين. يرتكز مقترح تقويم بيانات اشتراب مركبات رائحة طيارة على بوليميرات حيوية (بروتينات، عديد سكاريد) على قانون فعل الكتلة. عندما يحوي البوليمير الحيوي B، زمرة تجذب وترتبط جزيء مركب الرائحة A، عندها تصبح المعادلة التالية مصدوقة:

$$K = \frac{(BA)}{c_f (B)} \qquad (38.5)$$

حيث K = ثابت الارتباط الفردي. c_f = تركيز جزيئات مركب الرائحة الحر.

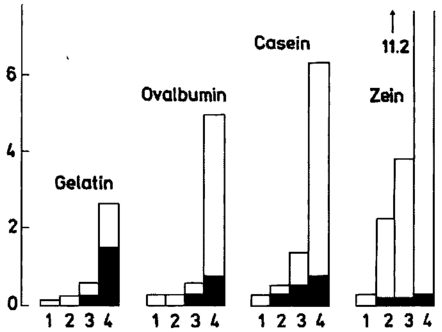
$$[BA] = K \cdot c_f \cdot (B) \qquad (39.5)$$

يجب من أجل حساب العدد الوسطي لجزيئات مركب الرائحة المرتبطة إلى البوليمير الحيوي إدخال تعريف سعة الارتباط r:

$$r = \frac{(BA)}{(B)+(BA)} \qquad (40.5)$$

ولدى تعويض تركيز المعقد (BA) من المعادلة (39.5) في المعادلة 40.5 تصبح:

$$r=\frac{K\cdot c_f(B)}{(B)+K(B)c_f}=\frac{Kc_f}{1+Kc_f} \quad (41.5)$$



الشكل 36.5: امتزاز (عب) مركبات متطايرة على بروتينات عند الدرجة 23°م (بحسب *Mair*، 1974).
الهكسان (1)، ايتيل اسيتات (2)، أسيتون (3)، ايتانول (4). □ + ■ : اشتراب أعظمي، ■: بعد الانتزاز (الالتفاظ).

عندما يرتبط بوليمير حيوي ليس فقط بأنواع جزيئية واحدة (كما هو في الحالة الآنفة الذكر (A) إنما يتعداها لتشمل عدد (n) من الزمر الرابطة (أو المواقع) المتساوية في قابلية الارتباط ومستقلة عن بعضها، عندها لا يجب أن يُضرب *n*. عندها تأخذ المعادلة 41.5 الشكل:

$$r=\frac{n\cdot K_{c_f}}{1+K_{cf}} \quad (42.5)$$

$$\frac{r}{c_f}=K\cdot n-K\cdot r=K'-K\cdot r \quad (43.5)$$

حيث K′ = ثابت الارتباط الكلي.

وبالتالي تتبع، والحالة هذه، عملية تقويم البيانات المعادلة 43.5 الممثلة بيانياً بمخطط التابع $r/c_f=f(r)$. ويجب ملاحظة ثلاث حالات خاصة:

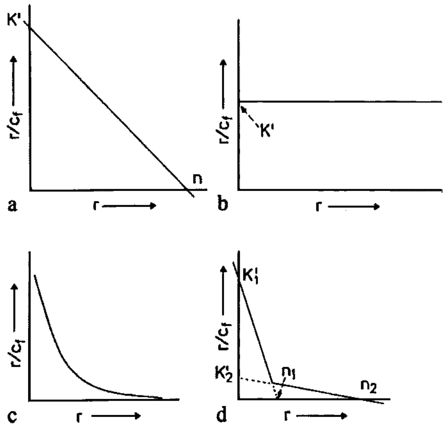
آ. خط مستقيم (الشكل a37.5) يشير إلى وجود منطقة ربط واحدة على بوليمير حاوي عدداً *n* من مواقع الربط (جميعها متكافئة ومستقلة عن بعضها) هي المكتنفة. وتُحسب قيم n وK′ من تقاطع المستقيم مع محور الإحداثي الأفقي (السينات) ومع محور الإحداثي القائم (العينات) على التوالي.

ب. خط مستقيم مواز لمحور السينات (الشكل b37.5)، نحصل عليه عندما تكون قيمة ثابت الارتباط الفردي *K* منخفضة وقيمة *n* مرتفعة جداً، في هذه الحالة الخاصة تاخذ المعادلة 43.5 الشكل:

$$r=K'\cdot c_f \quad (44.5)$$

ج. منحنـــي (الشكل c37.5) وهو تقريباً حاصل دمج الخطين المستقيمين الموضحين بشكل منفصل في (الشكل d37.5). يشير إلى وجود ثابتـــي ربط K'_1 وK'_2 ومجموعات الربط النوعية الموافقة لكل منهما n_1 وn_2 المتكافئة والمستقلة عن بعضها.

نحصل على قيم *K′* بحساب الميل من المنحنـــي المرسوم لـــ *r* بدلالة c_f. وإن مثالاً لجملة نمذجة بمنطقتـــي ارتباط (الحالة C) يمثله ارتباط الرائحة بالنشا وبوصفه مادة رابطة للمركبات الطيارة وفقط بعد التهلم حيث يحجز المركبات الطيارة داخل بنيته اللولبية إضافة إلى كونه مؤلف من مكونين الأميلوز والأميلوبكتين، يوضح (الجدول 37.5) لائحة تضم مجموعة من المتشابتات ذات الصلة بعملية الربط لبعض مركبات الرائحة. تشير ملاحظات عدة إلى أن K'_1 ومنطقة الربط n_1 ذات صلة بالفراغ الداخلي للولب في حين يكون كل من K'_2 والمنطقة n_2 ذات صلة بالسطح الخارجي له. تدل قيم K'_1 الأكبر من قيم K'_2



الشكل 37.5: ربط مركبات الرائحة بوساطة البوليمير الحيوي. التعيين البيانـــي لمتغيرات الارتباط (بحسب *Solms*، 1975).

إلى أن مركبات الرائحة ترتبط بشكل أكثر فعالية إلى ثمالات الغلوكوز العائدة للولب. يعد الكسر $1/n$ مقياسياً لحجم منطقة الربط حيث ينخفض كما هو متوقع بازدياد الوزن الجزيئي للكحولات الالكيلية، ولكنه لا يزال أكبر داخل اللولب منه على سطحه الخارجي. تدعو هذه المعلومات إلى نتيجة هامة مفادها عدم قدرة المركب المحتجز داخل اللولب لعب دور فعال بوصفه مكون رائحة.

الجدول 37.5: ربط مركبات الرائحة إلى نشاء البطاطا.

المركبات	ثابت الارتباط			
	K_1'	n_1	K_2'	n_2
1-Hexanol	$5.45 \cdot 10^1$	0.10	–	–
1-Octanol	$2.19 \cdot 10^2$	0.05	$2.15 \cdot 10^1$	0.11
1-Decanol	$1.25 \cdot 10^2$	0.04	$1.29 \cdot 10^1$	0.11
Capric acid	$3.30 \cdot 10^2$	0.07	$4.35 \cdot 10^1$	0.19
Menthone	$1.84 \cdot 10^2$	0.012	8.97	0.045
Menthol	$1.43 \cdot 10^2$	0.007	–	–
β-Pinene	$1.30 \cdot 10^1$	0.027	1.81	0.089

هناك عدد غير محدد من مواقع الربط في البروتينات المذابة أوالبمعثرة في الماء (الحالة b). يوضح (الجدول 83.5) قيم K′ لعدة مركبات رائحة. تنخفض قيمة الثابت وفق الترتيب ألدهيدات، كيتونات، أغوال لأن مركبات مثل ثنائي متيل البيرازين وحمض البوتيريك تكون عملياً غير قادرة على الربط. يفترض في حالة الألدهيدات حدوث التفاعل مع زمر الأمين الحرة وزمر SH. ويمكن أن تعكس قيم K′ العالية قوى أخرى أكثر من ثانوية.

الجدول 38.5: ربط مركبات الرائحة إلى البروتينات (محاليل 0.4% عند pH = 4.5).

مركب الرائحة	ثابت الارتباط الكلي $K' \cdot 10^3$ (lmol^{-1})			
	مصل الألبومين البقري		بروتين الصويا	
	20 °C	60 °C	20 °C	60 °C
Butanal	9.765	11.362	10.916	9.432
Benzaldehyde	6.458	6.134	5.807	6.840
2-Butanone	4.619	5.529	4.975	5.800
1-Butanol	2.435	2.786	2.100	2.950
Phenol	3.279	3.364	3.159	3.074
Vanillin	2.070	2.490	2.040	2.335
2,5-Dimethyl pyrazine	0.494			
Butyric acid	0.			

يتماثل عملياً كل من مصل الألبومين البقري وبروتينات الصويا في ما يتعلق بربط مركبات الرائحة (الجدول 38.5) طالما أن كليهما يمتلكان خواص كارهة للماء متماثلة مما يُظهر بشكل واضح وجلي أن التآثرات الكارهة للماء وليس التآثرات المحبة للماء هي المسؤولة عن ربط مركبات الرائحة في البروتينات.

5.5 المنكهات الطبيعية والتركيبية Natural and Synthetic Flavorings

صُنع الطعام المنكّه واستُهلك على مدى قرون ممثلاً بالحلويات ومنتجات الخبز والشاي والمشروبات الكحولية وقد تنامى عدد الأطعمة المنكهة في العقود الأخيرة بشكل كبير، ففي ألمانيا تشكل هذه الأطعمة 15-20% من مجمل استهلاك الأطعمة. يعزا هذا التطور إلى سبب هام جداً هو تزايد الأطعمة المنتجة صناعياً والتي تتطلب التنكيه جزئياً لمحدودية المواد الخام الصالحة لهذه الغاية وبالتالي ارتفاع ثمنها أو بسبب فقدان الرائحة أثناء عمليات الإنتاج والتخزين، وإن طرح مواد خام جديدة مثل البروتينات المعزولة بهدف تنويع وتوسيع مصادر الطعام التقليدية أو إنتاج طعام بديل لا يمكن أن يكون واعداً ما لم تتوافر الطرائق المناسبة للتنكيه. يطبق هذا أيضاً على إنتاج المغذيات (قارن 3.1.19).

الجدول 39.5: استخدام المنكهات في إنتاج الأطعمة.

المنتجات	النسبة المئوية %[a]
المشروبات غير الكحولية	38
الحلويات	14
منتجات المذاق[b]، الوجبات الخفيفة	14
الكعك والخبز	7
منتجات الألبان	6
المحليات	5
المثلجات	4
المشروبات الكحولية	4
منتجات أخرى	8

[a] قيم تقريبية.
[b] الموالح مثل الخضار، التوابل، اللحم.

يُستعمل للتنكيه مركزات وأرواح النكهة والخلاصات ومركبات خاصة تعطي الرائحة تُمْزجُ هذه المركبات عادة وفق نسب معينة يحددها خبير النكهة للحصول على مزيج مركب. يعتمد تطوير تركيب النكهة أولاً على خبرة ومعرفة خبير النكهة وعلى التقويم الحسي الشخصي ويدعم كل ذلك نتائج التحليل الفيزيائي والكيميائي. تختلف المقاييس التشريعية التـــي تنظم تنكيه الطعام في العديد من الدول. تحتل المشروبات غير الكحولية حالياً المركز الأول من بين الأطعمة المنكهة (الجدول 39.5). وتعد منكهات الليمون والنعنع والفاكهة الحمراء هي الأكثر شيوعاً (الجدول 40.5).

1.5.5 المواد الأولية للرُوْح (إسانس) Raw materials for Essences

يستعمل ما يزيد عن 60% من المنكهات في تنكيه الطعام في ألمانيا هي من أصل نباتـــي وبالتالي فهي يشار إليها على أنها مواد منكهة طبيعية أما باقي المركبات فهي تركيبية إلا أن 99% منها تطابق كيميائياً نظيراتها الطبيعية و1% منها فقط هي منكهات تركيبية غير موجودة في الطبيعة.

الجدول 40.5: أنواع المنكهات المستخدمة.

النكهة	النسبة المئوية[a]
الليمون	20
النعنع	15
الفواكه الحمراء	11
الفانيليا	10.5
اللحم	10.5
التوابل	8.5
الشوكولا	8.5
الجبن	5.5
البندق	5.5
أخرى	8

[a] قيم تقريبية.

1.1.5.5 الزيوت العطرية Essential Oils

تُنتج الزيوت العطرية الطيارة بشكل رئيس من التقطير البخاري للنباتات (كل أجزاء النبات أو بعضها) مثل كبش القرنفل وجوز الطيب والليمون والكراوية والشمُّرة وثمار الهال (قارن 1.1.1.22). يُفصل الزيت بعد التقطير البخاري عن الطور المائي حيث يُنقى ويخزن. يراعى ويحذر اختيار درجة الحرارة والضغط المناسبين لهذه العملية بحيث لا تُسبب فاقداً يُذكر بمركبات الرائحة من خلال التفكك الحراري والتأكسد أو الحلمهة.

تحوي الكثير من الزيوت العطرية كالمستخلصة من ثمار الليمون على الهدروكربونيات التربينية التـــي تسهم قليلاً في الرائحة إلا أنها تتأكسد ذاتياً وتتبلمر (تشكيل الراتين). يمكن نزع مكونات الزيت غير المرغوبة (مثلاً الليمونين في زيت البرتقال) بالتقطير التجزيئي المستعمل أيضاً في إثراء أوعزل مركب رائحة مفرد عادة ما يكون المركب السائد في هذا الزيت. يجدر بالذكر أن أهم الأمثلة على مركبات الرائحة المفردة 8,1-السينيول في اليوكالبتوس وL(−)-المنتول من النعنع الانيتول من بذور اليانسون (الأوجينول) من القرنفل أو السيترال (خليط الجيرانيال النيرال، مركبات الرائحة الفواحة المرغوبة لليمون وزيت الليمون) من الليتسياكوبا Litseacuba

2.1.5.5 الخلاصات والمُطْلَقات Extracts, Absolues

عندما يكون محتوى الزيت العطري في المادة الأولية منخفضاً أو أن مكونات الرائحة تتخرب بالتقطير البخاري أو تعانـــي فقداً نتيجة ذوبانها بالماء يجب والحالة هذه اللجوء إلى عمليات الاستخلاص، ومن الأمثلة على ذلك بعض الأعشاب أو التوابل (قارن 1.1.1.22) وبعض مساحيق الفاكهة. يستعمل الهكسان وثلاثي الأسيتين والأسيتون والايتانول والماء و/أو الزيوت والدسم الغذائية بوصفها مذيبات، وسجل مردود جيد لدى استعمال CO_2 السائل، ويزال المذيب الطيار كلية بالتقطير. تحوي خلاصات الزيت (المُطلقة والراتين) غالباً ما يزيد على 10% من مركبات الرائحة الطيارة إضافة إلى الشحميات والشموع وأصبغة النبات وغيرها من المواد القابلة للاستخلاص بالمذيب المستعمل. يتبع عملية الاستخلاص أحياناً فصلٌ استشرابـــي أو فصل بالتيار المعاكس بهدف عزل بعض أجزاء النكهة المرغوبة. إذا لم يزل المذيب المستعمل بالتقطير فيسمى الناتج خلاصة تكون شدة رائحة الخلاصة مقارنة بزيت العطري النقي لإغراض التنكيه أضعف بكثير ومن مرتبة 10^2 إلى 10^3.

3.1.5.5 القُطارات Distillates

تتميز مكونات النكهة في عصر الفاكهة بقابلية تطايرها أثناء عملية التركيز بالتقطير أكثر من الماء كبير الحجم. لهذا السبب

تُكثف مركبات الرائحة الطيارة وتُجمع (قارن 10.2.18). تعطي مثل هذه القطارات أجزاء منكهة عالية التركيز وذلك بعد مراحل تنقيتها.

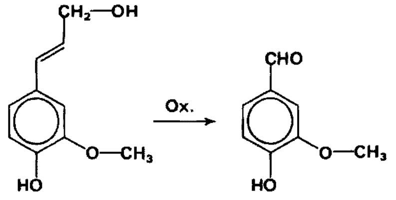
4.1.5.5 مركبات (الرائحة) الجرثومية Microbial Aromas

تملك مركزات نكهة الجبن المعروضة في الأسواق شدة رائحة تفوق 20 مرة ما يملكه الجبن العادي. تنتج هذه الرائحة باتحاد فعل أنزيم الليباز وبنسيليوم روكفورتي *penicilium roqueforti* عند استعمال مصل اللبن والدسم/والزيوت نباتية المنشأ بوصفها كركائز، تنتج بالإضافة للحموض الدسمة C_4–C_{10} الرائحة عن وجود الهبتانون-2 والنونانون-2.

5.1.5.5 مركبات الرائحة الطبيعية الصنعية Synthetic Natural Armora Compounds

بالرغم من استعراف عدد كبير جداً من مركبات الرائحة هناك عوامل اقتصادية أدت إلى إنتاج عدد محدود منها على المستوى التجاري. يبدأ تفاعل الاصطناع من مركب طبيعي متوافر بكميات كبيرة وبتكلفة معقولة أو من مادة كيميائية أولية أساسية، وسيعرض عدد من الأمثلة.

يُحضرُ الفانيلين الذي يعد أحد أهم مركبات الرائحة وأكثرها انتشاراً أولاً من الحلمهة القلوية لليغنين (النفايات السلفيتية الناتجة عن معالجة الخشب لدى إنتاج عجينة الورق) حيث يعطي الغول الصنوبري الذي يحول إلى الفانيلين بتشطر مؤكسد.



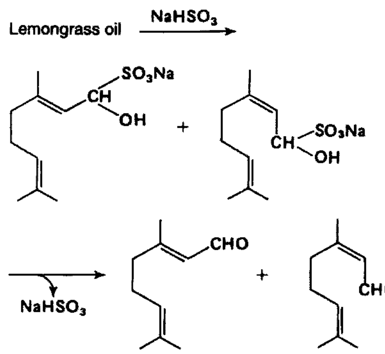
(45.5)

الجدول 41.5: التحليل النظائري بالكربون ^{13}C لمواقع نوعية من الفانيلين من مصادره المختلفة.

المصدر	R (%)[a]			الكلي R(%)[a]
	CHO	حلقة البنزن	OCH_3	
Vanilla	1.074	1.113	1.061	1.101
Lignin	1.062	1.102	1.066	1.093
Guaiacol	1.067	1.102	1.026	1.089

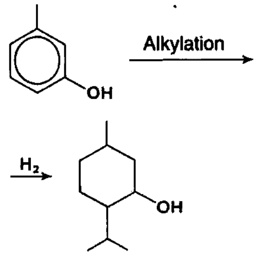
[a] عينت $R(^{13}C/^{12}C)$ بوساطة الطنين النووي المغناطيسي التجزيئي بالنظائر الطبيعية لمواقع معينة. -NMR (SNF-NMR). انحراف معياري: 0.003-0.007.

يمكن التفريق بين الفانيلين الطبيعي والصنعي من خلال التحليل الكمي بـ ^{13}C (قارن 3.4.18). توضح القيم في (الجدول 41.5) أن توزيع ^{13}C في الجزيء له معنى أكثر من محتوى ^{13}C على كامل الجزيء. يعد الزيت الناتج بالتقطير البخاري من حشيشة الليمون lemongrass (Cymbopogon flexuosus) أهم مصدر لمركب السيترال المستعمل بكميات كبيرة في تصنيع الطعام. يوجد السيترال على شكل مصاوغين هندسين هما الجيرانيال (I) والنيرال (II)، ويعزلان من الزيت على شكل معقد ثنائي السلفيت.



(46.5)

يصطنع مركب الرائحة المنتول من m–الكريزول الذي يحصل عليه بتروكيميائياً ويحصل على التيمول بالألكة. ثم يهدرج التيمول الناتج للحصول على مزيج راسيمي للمنتول.



(47.5)

يستعاد L(-)–المنتول من المزيج الراسيمي بعملية فصل تعد الأكثر تكلفة من المراحل السابقة. ينقص وجود المصاوغ الضوئي - d فعلياً من نوعية الرائحة (قارن 4.2.3.5).

تُفرض على مواد الرائحة الصنعية متطلبات نقاوة عالية جداً. لا يقتصر هدف مراحل التنقية المستعملة عادة لتتلاءم مع المتطلبات القانونية الصارمة (مثال: إزالة أي شك بشأن السلامة الصحية) إنما تعداها ليشمل إزالة أي تلوث غير مرغوب في مركبات الرائحة، فعلى سبيل المثال يعانـي المنتول من مسحة فينولية تسبب عيباً في النكهة حتـى لدى احتوائه 0.01% فقط من التيمول بوصفه شائبة، وهذا ليس بالمستغرب نظراً إلى قيمة عتبة الرائحة للتيمول الأخفض بعامل من مرتبة 450 مرة من L(-)-المنتول.

6.1.5.5 مركبات الرائحة الصنعية Synthetic Aroma Compounds

يوضح (الجدول 42.5) بعض مركبات النكهة الصنعية غير الموجودة في الطعام، وباستثناء ايتيل الفانيلين منها تملك جميع المركبات الأخرى أهمية قليلة في تنكيه الأطعمة.

2.5.5 الرُوح "الايسانسات" Essences

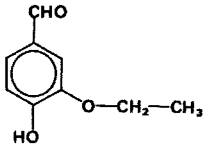
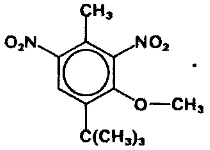
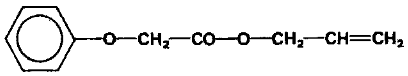
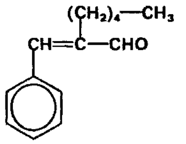
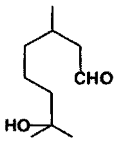
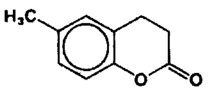
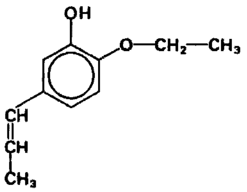
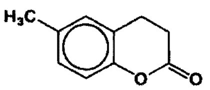
يركب خبراء النكهة الروح من المواد الأولية، فبالإضافة إلى بذل الجهد للوصول إلى الرائحة الأمثل لا بد لتركيب الروح أن يتوافق ومتطلبات تصنيع الطعام مثال: تعويض الضياع المحتمل أثناء التسخين. تُعد تركيبة الرائحة عملية تجريبية، تطورت كنتيجة الخبرة الطويلة في التعامل مع عدة مشاكل متمثلة بخيبة الأمل والفشل، وثم الحفاظ عليها بشكل صارم بعد اكتسابها.

3.5.5 مركبات الرائحة من الطلائع Aromas from Precursors

يمكن تحسين رائحة الطعام الواجب معالجته حرارياً الذي تتولد فيه مركبات الرائحة المؤثرة نتيجة تفاعل *ميار*، وذلك من

خلال زيادة تراكيز المركبات الطليعية (الأولية) الداخلة في التفاعل. يعد هذا الاتجاه شائعاً في تنكيه الطعام. تضاف بعض الطلائع مباشرة بينما البعض الآخر يتولد في وسط الطعام من خلال التحرير الأولي للمكونات اللازمة لتفاعل *ميار* (قارن 4.4.2.4). يتحقق ذلك من خلال إضافة البروتين وعديد السكريد هدرولاز إلى الطعام.

الجدول 42.5: مركبات نكهة صنعية (غير موجودة طبيعاً في الطعام).

توصيف الرائحة	البنية	الاسم
حلو، شبيه الفانيليا (أقوى بـ 2 إلى 4 مرات من الفانيليا)		Ethyl vanillin
شبيه الكارميل	cf. 5.3.1.2	Ethyl maltol
شبيه المسك		Musk ambrette
فاكهي شبيه الأناناس		Allyl phenoxyacetate
زهوري، ياسمين وزنبق		α-Amyl cinnamic-aldehyde
حلو وزهري وزنبقيات		Hydroxycitronellal
جاف، عشبي		6-Methyl coumarin
فينولي، شبيه اليانسون		Propenylguaethol (vanatrope)
حلو، فاكهي، شبيه ثمار توت العليق		Piperonyl isobutyrate

4.5.5 ثبات مركبات الرائحة Stability of Aromas

يمكن أن تعانـــي مركبات الرائحة تغيرات أثناء تخزين الطعام. تعد الألدهيدات والتيولات مركبات ذات حساسية خاصة بسبب سهولة تأكسدها إلى الحموض وثنائيات السلفيد على الترتيب. علاوة على ذلك تتدرك الألدهيدات غير المشبعة من خلال تفاعلات سوف تناقش لاحقاً باستعمال (E)-2-الهكسينال والسيترال. يُعد هذان المركبان عوامل تعطير هامة تعطي

رائحة النبات اليانع ورائحة الليمون، أما (Z)-3-الهكسينال فهو مساهم هام لرائحة العصائر الطازجة مثل البرتقال والليمون الهندي (الكريفون) (قارن 3.6.2.1.18). ولكنه أقل ثباتاً من (E)-2-الهكسينال (الجدول 43.5) لذلك من الصعب تطبيقه في التنكيه.

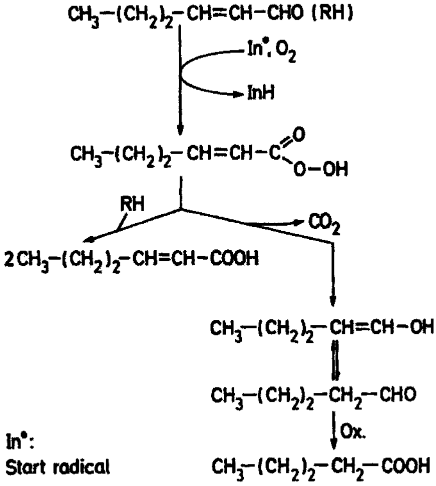
الجدول 43.5: نصف العمر لتدرك الألدهيدات C_6 وC_7 في مذيبات مختلفة عند الدرجة 38°م[a].

الألدهيد	ماء/ايتانول (8+2 حجم/حجم)	دارئة[b]/ايتانول (8+2 حجم/حجم)	ثلاثي الأسيتين
n-Hexanal	100	91	86
(E)-2-Hexenal	256	183	71
(Z)-3-Hexenal	42	36	26
n-Heptanal	79	76	73
(E)-2-Heptenal	175	137	57
(Z)-4-Heptenal	200	174	64

[a] يعطي نصف العمر بالساعات.

[b] دارئة سيترات الصوديوم pH 3.5 (0.2 مول/ليتر).

تتناقص ثباتية مركب (E)-2- الهكسينال في مذيب لا قطبي مثل ثلاثي أسيل الغليسيرول بسرعة أكبر من حالة الوسط القطبي حيث تفوق فيه ثباتية هذا الألدهيد تلك العائدة للهكسانال (جدول 43.5). يتأكسد (E)-2-الهكسينال بشكل رئيسي إلى (E)-2-حمض الهكسينويك وكما يتشكل أيضاً حمض البوتيريك وحمض الفاليريك و-2-البنتين-1-ول. توضح المعادلات 48.5 مسار التفاعل الذي يقود إلى تشكل الحموض C_5 وC_6.

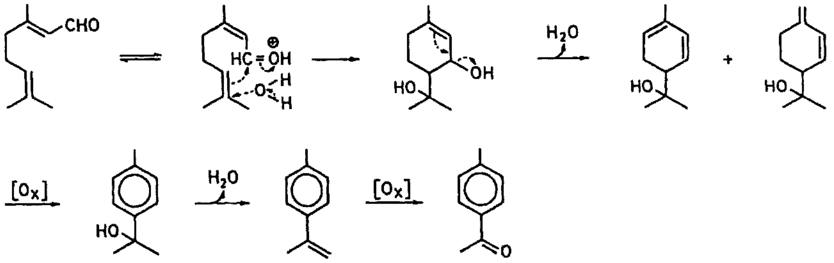


(48.5)

تتناقص سرعة تفاعلات الأكسدة الذاتية عند قيم pH الحمضية كتلك السائدة في الفاكهة، ويَضمُّ (E)-2 هكسنال تفضيلياً الماء ليشكل 3-هيدروكسي – هكسنال. وإضافة، تتصاوغ تماكب الرابطة الثنائية وتشكل تراكيز قليلة من (Z)-3-الهكسيانال. ونتيجة لعتبته المنخفضة فإن (Z)-3-هكسنال يكون تأثيره في الرائحة أكبر من 3-هيدروكسي الهكسانال ذي عتبة الرائحة المرتفعة جداً (قارن 3.6.2.1.18).

يتميز السيترال أيضاً بعدم ثباتية في الوسط الحمضي كما هي الحال في عصير الليمون. عند الوضع التوازنـــي للسيترال، يملك الستيرال مصاوغين فراغين هما الجيرانيال والنيرال حيث يتوافر هذان المماكبان وفق النسبة 65:35 ويتفاعل النيرال كما هو موضح في المعادلة 49.5. يتحلق النيرال مشكلاً المركب غير المستقر والعطوب بارا المنت-1-ين-3،8-ديول والذي يعانـــي

بسهولة حذفاً للماء مشكلاً كحولات بارا-المنتادين-8-ول مختلفة. تخضع هذه المركبات الكحولية لاحقاً لعملية تعطير (تشكل حلقة عطرية) حيث يتشكل بارا السيمين وبارا السيمين-8-ول وα-بارا ثنائي ميتيل الستيرين. يعانـــي المركب الأخير تشطراً مؤكسداً للرابطة الثنائية Δ^8 يقود إلى تشكل بارا متيل الأسيتوفينون الذي يسهم سوية مع بارا الكريزول وبشكل واضح في تدهور وخلل النكهة عند تخزين عصير الليمون. يعد السيترال أيضاً طليعاً لمركب الكريزول.



(49.5)

يُهاجم الليمونيين وγ-التربينين في الزيوت المستخلصة من الحمضيات أيضاً بوجود الضوء والأكسجين مؤدياً إلى تشكل الكارفون وسلسلة من مركبات هيدروبيروكسيد الليمونين بوصفها مركبات رائحة أساسية.

5.5.5 تَحَفُّظ مركبات الرائحة Encapsulation of Aromas

يمكن حماية مركبات الرائحة من التغيرات الكيميائية التـــي تعانيها والموصوفة في 4.5.5 من خلال تمحفظها. ومن مواد الاشتمال الملائمة لهذا الغرض، نذكر منها عديد السكريد والصمغ العربـــي ومالتو الدكسترين والنشاء المحور والسيكلوالدكسترين تُجرى عملية التمحفظ بتقانة التجفيف الرذاذي والبثق أو تشكيل معقدات الاشتمال. ومن أجل التجفيف الرذاذي تُستحلب مركبات الرائحة في محلول أو معلق من عديد السكريد الحاوي مادة مساعدة على الذوبان إضافة لعامل الاستحلاب.

أما التحضير لعملية البثق يتضمن إنتاج مصهور مؤلف من جدار المادة ومركبات الرائحة والمواد المساعدة على الاستحلاب حيث يصار إلى بثقه في حمام مبرد، على سبيل المثال من ايزوالبروبانول.

يمكن استعمال β-دكسترين الحلقي من بين المركبات الأخرى في تشكيل معقدات الاشتمال (قارن 2.3.4) حيث يُذوّب بالتسخين سوية مع مركبات الرائحة في خليط من ماء/ايتانول. تترسب المعقدات من المحلول المبرد وتستعاد بترشيحها وتجفيفها. تُقوّم مركبات الرائحة المحفظة وفق عدة معايير نذكر منها ثباتية الرائحة وتركيز مركب الرائحة والقطر الوسطي للمحفظة وكمية مركب الرائحة الملتصقة بسطح المحفظة.

6.5 العلاقة بين البنية والرائحة Relationships Between Structure and Odor

1.6.5 المظاهر العامة General Aspects

يتجلى تأثير المنبهات في المستقبلات المحيطية لدى كائن حي في توليد استجابات تتمايز في نوعيتها وشدتها. تعد الشدة مقداراً قابلاً للتعيين الكمي كما هي الحال في تعيين قيم عتبات الرائحة (قارن 3.1.5)، أما *النوعية* فيمكن توصيفها فقط *بالمقارنة*. يمكن تصنيف منبهات الرائحة وفق مجموعات ذات نوعيات متماثلة أو متشابهة، على سبيل المثال مركبات ذات رائحة شبيهة بالكراميل (قارن 2.1.3.5 و3.1.3.5) أو مركبات النتروجين الحلقية اللامتجانسة ذات الرائحة المميزة للتحميص (قارن 6.1.3.5). إن اعتمـــاد عتبة الرائحة على البنية على درجة كبيرة من الاهتمام طالما أن نوعية كشف الرائحة هو السبب

لماذا مواد الرائحة هي فقط جزء من مركبات طيارة موجودة في الأطعمة (قارن 3.5). ستُوضح لاحقاً نوعيةحاسة الشم باستعمال صنفين من المركبات بوصفها أمثلة عن ذلك. أظهرت دراسات كيف تتغير عتبات الرائحة ضمن هذه الأصناف تبعاً للتغيرات المنهجية في البنـــى الكيميائية. استعمل لهذا الغرض عتبات الرائحة في الهواء فقط و لم يؤخذ في الحسبان التأثير لمذيب ما أو حامل صلب.

الجدول 44.5: عتبات رائحة (T) في الهواء للألكانات و(E)-2-الألكينالات.

الألكينال	T (poml/منبه)	الألكينال (E)-2-	T (poml/منبه)
5:0	125	5:1	1600
6:0	80	6:1	900
7:0	66	7:1	1250
8:0	4	8:1	100
9:0	7	9:1	0.4
10:0	30	10:1	25

2.6.5 المركبات الكربونيلية Carbonyl Compounds

تبلغ عتبة الرائحة ضمن سلسلة الألدهيدات المشبعة C_5-C_{10} قيمة صغرى موافقة للأوكتانال (الجدول 44.5). يرفع التهايؤ-E للرابطة الثنائية في الموقع 2 عتبة الرائحة في حالة الالكينالات من 1:5 وحتـــى 1:8 مقارنة بالالكانالات الموافقة باستثناء (E)-2-النونينال الذي يملك قيمة عتبة رائحة أقل بـــ 17.5 مرة من مثيلتها لدى النونانال في حين يملك كل من الديكانال و(E)-2-الديكينال شدات رائحة متشابهة. في المركبات عديمة التناظر المرآتي (قارن 5.2.5 و4.2.3.5) وكذلك المصاوغات المفروقة والمقرونة كما هي الحال في في الالدهيدات C6 وC9 مع رابطة ثنائية، تؤثر هندسة الجزيء في شدة الرائحة ونوعيتها (الجدول 45.5).

الجدول 45.5: علامة عتبات الرائحة (T) للألدهيدات C9-C6في الموقع وهندسة الرابطة الثنائية.

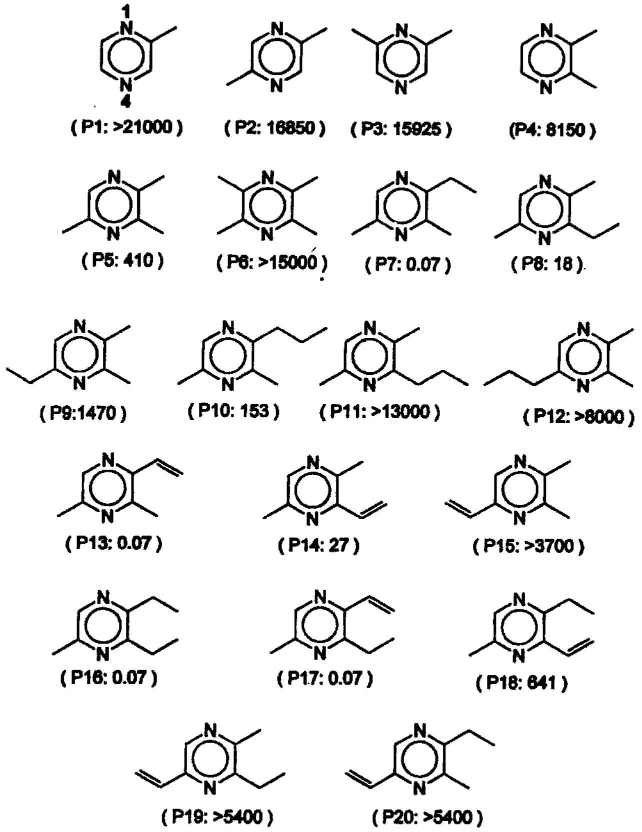
ألدهيـــد C_6	T (pmol/منبه)	ألدهيـــد C_9	T (pmol/منبه)
(E)-2-6:1	900	(E)-2-9:1	0.4
(Z)-2-6:1	600	(Z)-2-9:1	0.014
(E)-3-6:1	>400	(E)-3-9:1	0.5
(Z)-3-6:1	1.4	(Z)-3-9:1	0.2
(E)-4-6:1	77	(E)-4-9:1	9
		(Z)-4-9:1	1.6
		(E)-5-9:1	70
		(E)-6-9:1	0.05
		(Z)-6-9:1	1.3

تفوق قيم عتبات الرائحة للمصاوغ E مثيلاتها للمصاوغ Z باستثناء الشفع (Z/E)-6- النونينال وبخاصة، فإن القيم لـــ E و(Z)3-هكسينال تختلف كثيراً. تتشكل بعض الالدهيدات الموضحة في الجدولين 44.5 و45.5 بتفاعل فوق أكسدة للحموض الدسمة غير المشبعة (قارن 9.1.2.7.3). تلعب هذه المركبات من ناحية ثانية دوراً في الرائحة فقط لدى تشكلها في الأطعمة بتركيز أعلى من تركيز عتبة الرائحة. تتضمن الألدهيدات الفعالة بوصفها مركبات رائحة عادة الهكسانال الذي يظهر بمثابة منتج رئيسي في الجزء الطيار العائد لحمض اللينوليئيك الخاضع لتفاعل فوق أكسدة وبالتالي يمكنه تجاوز عتبة الرائحة المرتفقة نسبياً (الجدول 44.5). ينتمي (E)-2-النونينال إلى هذه المجموعة فبالرغم من تشكله بتراكيز أخفض من الهكسانال ولكن رائحته تسود بسبب عتبتها المنخفضة جداً وهذا ينطبق ايضاً على (Z)-3- الهكسينال المتشكل أنزيمياً من حمض اللينولينيك (قارن 3.2.7.3) ويملك عتبة رائحة منخفضة جداً وبالتالي يلعب دوراً أكبر في رائحة الفاكهة والخضار وزيت الزيتون والسمك على

سبيل المثال من مرافقه (E)-2-الهكسينال الأكثر سيطرة ووفرة كمية.

3.6.5 ألكيل البيرازين Alkyl Pyrazines

يوضح المثال التالي كيف يمكن أن تظهر نوعية دقة حاسة الشم واضحة في المركبات الحلقية. اختبرت العلاقة بين البنية وفعالية الرائحة على 80 مركباً في فئة ألكيل البيرازين وعُرض جزء من النتائج في (الشكل 38.5).



الشكل 38.5: عتبات الرائحة لمركبات ألكيل البيرازين (حسب *Wagner* et al.، 1999) تعطي عتبته الرائحة بواحدة pmol/لتر هواء بين قوسين.

يملك ثلاثي متيل البيرازين (P5) أعلى فاعلية بوصفه مركب رائحة ضمن سلسلة أحادي وثنائي وثلاثي ورباعي متيل البيرازين P6-P1. تتغير نوعية الرائحة من رائحة المكسرات إلى ترابية/شوائية لدى الانتقال من مركبات ثنائي متيل البيرازين إلى ثلاثي متيل البيرازين. بل تتغير نوعية الرائحة لدى استبدال زمرة الميتيل في الموقع 2 من الحلقة للمركب P5 وإحلال زمرة ايتيل حيث يتشكل P7 الذي يملك عتبة رائحة أقل بـــ 6000 مرة تقريباً وجودة رائحة لا تتغير إذا انتقلت مجموعة الايثيل إلى الموقع 3-(P8) أو موقع 5-(P9) تزداد عتبة الرائحة بشدة، وتزداد أكثر إذا استبدلت مجموعة الايثيل بمجموعة بروبيل (P10-P12). إن وجود مجموعة ايثنيل في الموقع 2 بدلاً من مجموعة اثيل تعطي P13 ولكن عتبة الرائحة تبقى منخفضة كما هي في P7. أما إذا نُقلت مجموعة الايثنيل حول الحلقة (P15، P14) تزداد عتبة الرائحة أيضاً بشدة. وإن غرز مجموعة ايثيل ثانية في الموقع 3 لـــ P7 و P13 لا يُغيّر لاقيمة العتبة ولا جودة الرائحة في P16 و P17 على التوالي. وعلى أية حال إذا استبدلت مجموعة المثيل في الموقع 2 لـــ P14 أو في الموقع 3 لـــ P15 بمجموعة ايثيل فإن البرازينات الناتجة P18 وP19 لها عتبة رائحة عالية. ومقارنة بين P17

وP18 تبين إنه إذا كانت مجموعة ايثيل في الموقع 2 أو 3 لمركب ايثنيل-ايثيل-5 مثيل برازينات لهو هام جداً لتماس الكيل البرازينات مع مستقبل الرائحة. وإذا مجموعة المثيل ومجموعة الايثل في P19 تبادلتا الموقع يتشكل مركب P20 وتبقى عتبة الرائحة عالية جداً.

استعرف سبعون مركب الكيل برازين في الغذاء؛ وعليه ففي تحاليل التخفيف، فإن المركبات التـــي تظهر لها شدة رائحة هي فقط P7 وP16 بالإضافة إلى P5، P13 و P17 (قارن 7.1.3.5) وهذا يمكن شرحه بنوعية كشف الرائحة لالكيل برازينات المناقشة هنا.

7.5 المراجع

Acree, T. E., Barnard, J., Cunningham, D.G.: A procedure for the sensory analysis of gas chromatographic effluents. Food Chem. *14*, 273 (1984)

Acree, T. E., Teranishi, R. (Eds.): Flavor science – Sensible principles and techniques. Am. Chem. Soc., Washington DC, 1993

Beets, M.G.J.: Structure–activity relationships in human chemoreception. Applied Science Publ.: London. 1978

Berger, R.G.: Microbial flavors. In: Flavor chemistry. Thirty years of progress. (Eds.: R. Teranishi, E.L. Wick, I. Hornstein) p. 229, Kluwer Academic/Plenum Publ., 1999

Beyeler, M., Solms, J.: Interaction of flavour model compounds with soy protein and bovine serum albumin. Lebens. Wiss. Technol. *7*, 217 (1974)

Blank, I.; Sen, A., Grosch, W.: Potent odorants of the roasted powder and brew of Arabica coffee. Z. Lebensm. Unters. Forsch. *195*, 239 (1992)

Blank, I., Milo, C., Lin, J., Fay, L.B.: Quantification of aroma-impact components by isotope dilution assay – Recent developments. In: Flavor chemistry. Thirty years of progress. (Eds.: R. Teranishi, E.L. Wick, I. Hornstein) p. 63, Kluwer Academic/Plenum Publ., 1999

Buttery, R.G., Haddon, W.F., Seifert, R.M., Turnbaugh, J.G.: Thiamin odor and bis(2-methyl-3-furyl)disulfide. J. Agric. Food Chem. *32*, 674 (1984)

Buttery, R.G.: Flavor chemistry and odor thresholds. In: Flavor chemistry. Thirty years of progress (Ed.: R. Teranishi, E.L. Wick, I. Hornstein) p. 353, Kluver Academic/Plenum Publ., New York, 1999

Buttery, R.G., Ling, L.C.: 2-Ethyl-3,5-dimethylpyrazine and 2-ethyl-3,6-dimethylpyrazine: odor thresholds in water solution. Lebensm. Wiss. Technol. *30*, 109 (1997)

Buttery, R.G., Ling. L.C.: Importance of 2-aminoacetophenone to the flavor of masa corn flour products. J. Agric. Food Chem. *42*, 1 (1994)

Cerny, C., Grosch, W.: Precursors of ethyldimethylpyrazine isomers and 2,3-diethyl-5-methylpyrazine formed in roasted beef. Z. Lebensm. Unters. Forsch. *198*, 210 (1994)

Eisenreich, W., Rohdich, F., Bacher, A.: The deoxyxylulose phosphate pathways to terpenoids. Trends in Plant Science 2001, 78

Engel, W., Bahr, W., Schieberle, P.: Solvent assisted flavour evaporation – a new and versatile technique for the careful and direct isolation of aroma compounds from complex food matrices. Eur. Food Res. Technol. *209*, 237 (1999)

Engel, K.-H., Flath, R. A., Buttery, R. G., Mon, T.R., Ramming, D.W., Teranishi, R.: Investigation of volatile constituents in nectarines. 1. Analytical and sensory characterization of aroma components in some nectarine cultivars. J. Agric. Food Chem. *36*, 549 (1988)

Etiévant, P.X.: Artifacts and contaminants in the analysis of food flavor. Crit. Rev. Food Sci. Nutr. *36*, 733 (1996)

Frijters, J.E.R.: A critical analysis of the odour unit number and its use. Chem. Senses Flavour *3*, 227 (1978)

Grosch, W.: Analyse von Aromastoffen. Chem. unserer Zeit *24*, 82 (1990)

Grosch, W.: Review – Determination of potent odorants in foods by aroma extract dilution analysis (AEDA) and calculation of odour activity values. Flavour Fragrance J. *9*, 147 (1994)

Grosch, W.: Evaluation of the key odorants of foods by dilution experiments, aroma models and omission. Chem. Senses, *26*, 533 (2001)

Guichard, E., Fournier, N.: Enantiomeric ratios of sotolon in different media and sensory differentiation of the pure enantiomers. Poster at the EURO FOOD, CHEM VI, Hamburg, 1991

Guth, H.: Determination of the configuration of wine lactone. Helv. Chim. Acta *79*, 1559 (1997)

Hofmann, T., Schieberle, P.: 2-Oxopropanal, hydroxy-2-propanone, and 1-pyrroline – important intermediates in the generation of the roast-smelling food flavor compounds 2-acetyl-1-pyrroline and 2-acetyltetrahydropyridine. J. Agric. Food Chem. *46*, 2270 (1998)

Jennings, W.G., Filsoof, M.: Comparison of sample preparation techniques for gas chromatographic analyses. J. Agric. Food Chem. *25*, 440 (1977)

Kim, Y.-S., Hartman, T.G., Ho, C.-T.: Formation of 2-pentylpyridine from the thermal interaction of amino acids and 2,4-decadienal. J. Agric. Food Chem. *44*, 3906 (1996)

Laing, D.G., Wilcox, M.E.: Perception of components in binary odour mixtures. Chem. Senses *7*, 249 (1983)

Land, D.G., Nursten, H. E. (Eds.): Progress in flavour research. Applied Science Publ.: London. 1979

Larsen, M., Poll, L.: Odour thresholds of some important aroma compounds in raspberries. Z. Lebensm. Unters. Forsch. *191*, 129 (1990)

Leffingwell, J.C., Leffingwell, D.: GRAS flavor

Tressl, R., Haffner, T., Lange, H., Nordsiek, A.: Formation of γ- and δ-lactones by different biochemical pathways. In: Flavour Science – recent developments (Eds.: A.J. Taylor, D.S. Mottram) p. 141, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1996

Tressl, R., Helak, B., Martin, N., Kersten, E.: Formation of amino acid specific *Maillard* products and their contribution to thermally generated aromas. ACS Symp. Ser. *409*, 156 (1989)

Tressl, R., Kersten, E., Nittka, C., Rewicki, D.: Formation of sulfur-containing flavor compounds from [^{13}C]-labeled sugars, cysteine and methionine. In: Sulfur compounds in foods (Eds.: C.J. Mussinan, M.E. Keelan) p. 224, ACS Symp. Ser. 564, American Chemical Society, Washington, 1994

Tressl, R., Rewicki, D.: Heated generated flavors and precursors. In: Flavor chemistry. Thirty years of progress. (Eds.: R. Teranishi, E.L. Wick, I. Hornstein, I.) p. 305, Kluwer Academic/Plenum Publ., 1999

von Ranson, C., Belitz, H.-D.: Untersuchungen zur Struktur-Aktivitätsbeziehung bei Geruchsstoffen. 2. Mitteilung: Wahrnehmungs- und Erkennungsschwellenwerte sowie Geruchsqualitäten gesättigter und ungesättigter aliphatischer Aldehyde. Z. Lebensm. Unters. Forsch. *195*, 515 (1992)

von Ranson, C., Schnabel, K.-O., Belitz, H.-D.: Untersuchungen zur Struktur-Aktivitätsbeziehung bei Geruchsstoffen. 4. Mitteilung: Struktur und Geruchsqualität bei aliphatischen, alicyclischen und aromatischen Aldehyden. Z. Lebensm. Unters. Forsch. *195*, 527 (1992)

Vermeulen, C., Gijs, L., Collin, S.: Sensorial contribution and formation pathways of thiols in food. Food Rev. Internat. *21*, 69 (2005)

Wagner, R., Grosch, W.: Evaluation of potent odorants of French fries. Lebensm. Wiss. Technol. *30*, 164 (1997)

Wagner, R., Czerny, M., Bieloradsky, J., Grosch, W.: Structure–odour-activity relationships of alkylpyrazines. Z. Lebensm. Unters. Forsch. *A208*, 308 (1999)

Wagner, R., Grosch, W.: Key odorants of French fries. J. Am. Oil Chem. Soc. *75*, 1385 (1998)

Werkhoff, P., Bretschneider, W., Herrmann, H.-J., Schreiber, K.: Fortschritte in der Aromastoff-Analytik (1–9). Labor Praxis (1989) S. 306, 426, 514, 616, 766, 874, 1002, 1121 and (1990) S. 51

Winterhalter, P., Knapp, H., Straubinger, M.: Watersoluble aroma precursors: Analysis, structure, and reactivity. In: Flavor chemistry. Thirty years of progress. (Eds.: R. Teranishi, E.L. Wick, I. Hornstein) p. 255, Kluwer Academic/Plenum Publ., 1999

Williams, P.J., Strauss, C.R., Wilson, B., Massy-Westropp, R. A.: Novel monoterpene disaccharide glycosides of *Vitis vinifera* grapes and wines. Phytochemistry *21*, 2013 (1982)

Wüst, M., Mosandl, A.: Important chiral monoterpenoid esters in flavours and essential oils – enantioselective analysis and biogenesis. Eur. Food Res. Technol. *209*, 3 (1999)

Ziegler, E., Ziegler, H.: Flavourings. Wiley-VCH, Weinheim, 1998

chemicals-detection thresholds. Perfumer & Flavorist *16* (1), 1 (1991)

Maarse, H., Belz, R. (Eds.): Isolation, separation and identification of volatile compounds in aroma research. Akademie-Verlag: Berlin. 1981

Maier, H.G.: Zur Bindung flüchtiger Aromastoffe an Proteine. Dtsch. Lebensm. Rundsch. *70*, 349 (1974)

McNulty, P.B., Karel, M.: Factors affecting flavour release and uptake in O/W-emulsions. J. Food Technol, *8*, 319 (1973)

Mosandl, A.: Capillary gas chromatography in quality assessment of flavours and fragrances. J. Chromatogr. *624*, 267 (1992)

Mosandl, A.: Analytical authentication of genuine flavor compounds – Review and preview. In: Flavor chemistry. Thirty years of progress. (Eds.: R. Teranishi, E.L. Wick, I. Hornstein) p. 31, Kluwer Academic/Plenum Publ., 1999

Naim, M., Striem, B.J., Kanner, J., Peleg, H.: Potential of ferulic acid as a precursor to off-flavors in stored orange juice. J. Food Sci. *53*, 500 (1988)

Nijssen, L.M., Visscher, C. A., Maarse, H., Willemsens, L.C., Boelens, M.H.: Volatile compounds in food. Qualitative and quantitative data. 7th Edition and supplements 1 and 2. TNO Nutrition and Food Research Institute, Zeist, The Netherlands, 1999

Ohloff, G.: Riechstoffe und Geruchssinn. Springer-Verlag, Berlin. 1990

Piendl, A.: Brauereitechnologie und Molekularbiologie. Brauwissenschaft *22*, 175 (1969)

Reineccius, G.A.: Off-flavors in foods. Crit. Rev. Food Sci. Nutr. *29*, 381 (1991)

Risch, S.J., Reineccius, G.A. (Eds.): Flavor encapsulation. ACS Symp. Ser. *370* (1988)

Rizzi, P.: The biogenesis of food-related pyrazines. Food Rev. Internat. *4*, 375 (1988)

Saxby, M.J. (Ed.): Food taints and off-flavours, 2nd edition. Blackie Academic & Professional, London, 1996

Schieberle, P.: Primary odorants in popcorn. J. Agric. Food Chem. *39*, 1141 (1991)

Schieberle, P.: The role of free amino acids present in yeast as precursors of the odorants 2-acetyl-1-pyrroline and 2-acetyltetrahydropyridine in wheat bread crust. Z. Lebensm. Unters. Forsch. *191*, 206 (1990)

Schieberle, P.: New developments on methods for the analysis of volatile flavor compounds and their precursors. In: Characterization of food-emerging methods. Ed. A.G. Goankar, Elsevier, Amsterdam, p. 403–443, 1995

Schreier, P.: Chromatographic studies of biogenesis of plant volatiles. Dr. Alfred Hüthig Verlag: Heidelberg. 1984

Silberzahn, W.: Aromen, in: Taschenbuch für Lebensmittelchemiker und -technologen (Frede, W., Ed.), Band 1, Springer-Verlag, Berlin. 1991

Solms, J.: Aromastoffe als Liganden. In: Geruch und Geschmackstoffe (Ed.: Drawert, F.), S. 201, Verlag Hans Carl: Nürnberg. 1975

Teranishi, R., Buttery, R.G., Shahidi, F. (Eds.): Flavor chemistry – Trends and Developments. ACS Symp. Ser. *388* (1989)

6. الفيتامينات Vitamins

1.6 مقدمة Foreword

الفيتامينات مكونات صغرى في الأغذية ولكنها أساسية، لاحتياجها للنمو الطبيعي، والصيانة، وقيام جسم الإنسان بوظائفه. ولذلك يشكل حفظها خلال التخزين وتصنيع الأغذية موضع اهتمام كبير لتحقيقه. تعطى البيانات الموجودة في (الجدولين 1.6، و2.6). توضيحاً عن فقد الفيتامينات في بعض طرق حفظ الفاكهة والخضار. هذا ويحدث فقد الفيتامينات خلال التفاعلات الكيميائية التـــي تعطي نواتج غير فعالة أو بالاستخلاص أو الرشح كما في حالة الفيتامينات الذوابة في الماء خلال السلق والطبخ.

الجدول 1.6: فقد الفيتامين (%) خلال تصنيع/تعليب الخضار

المنتج المصنع/المعلب	عدد عينات الخضار المحللة	فقد الفيتامين كنسبة مئوية من المنتج الطازج المسلوق والمصفى				
		A	B_1	B_2	نياسين	C
المنتجات المجمدة						
(مطبوخة ومصفاة)	10[a]	12[c]	20	24	24	26
		50 – 0[d]	61 – 0	45 – 0	56 – 0	78 – 0
المنتجات المعقمة						
(مصفاة)	7[b]	10	67	42	49	51
		32 – 0	83 – 56	50 – 14	65 – 31	67 – 28

[a] هيليون، فاصولياء، فول أخضر، بروكلي (قنبيط)، قرنبيط، بازلاء خضراء، بطاطا، سبانخ، قرنبيط لارؤَيْسي، عرنوس ذرة صغير.
[b] كما جاء في a ما عدا قرنبيط، ملفوف بروكسل.
[c] قيم متوسطة.
[d] مجال الاختلافات.

الجدول 2.6: فقد الفيتامين خلال تصنيع/تعليب الفواكه

المنتج المصنع/المعلب	عدد عينات الفواكه المحلله	فقد الفيتامين كنسبة مئوية من المنتج الطازج				
		A	B_1	B_2	نياسين	C
المنتجات المجمدة						
(غير مزالة الجليد)	8[a]	37[c]	29	17	16	18
		78 – 0[d]	66 – 0	67 – 0	33 – 0	50 – 0
المنتجات المعقمة						
(ضمنها ماء الطبخ)	8[b]	39	47	57	42	56
		68 – 0	67 – 22	83 – 33	60 – 25	86 – 11

[a] التفاح، المشمش، توت بيل، كرز حامض، مركز عصير البرتقال (محسوب على أساس عصير ممدد)، دراق، توت، فريز.
[b] كما جاء في a ما عدا عصير البرتقال الذي لم يحلل مركزه.
[c] قيم متوسطة.
[d] مجال الاختلافات.

توفر الحمية المتوازنة مقداراً كافياً لتلبية احتياجات الجسم من الفيتامينات. أما الحمية المعوزة فتؤدي إلى عوز الفيتامين، وإذا

كانت عوزها وخيم تؤدي إلى عوز فيتاميني شديد. وكلا العوزين يحدثان ليس كنتيجة عدم كفاية مدخول الفيتامين عبر الغذاء، ولكن يمكن أن يتسبب العوز من اضطراب الامتصاص والإجهاد والأمراض.

ويمكن إجراء تقويم لمدى كفاية إمداد الفيتامين بتعيين محتواه في بلاسما الدم، أو بقياس نشاط بيولوجي يعتمد على وجود الفيتامين، مثل نشاط كثير من الأنزيمات.

تقسم الفيتامينات عادة إلى قسمين عامين، الفيتامينات الذوابة في الدهون مثل A، D، E، K_1، والفيتامينات الذوابة في الماء، B_1، B_2، B_6، نيكوتينأميد، حمض بانتوثينيك، بيوتين، حمض فوليك، B_{12} و C.

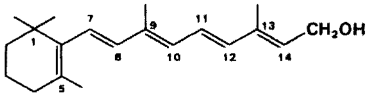
يحوي (الجدول 3.6) بيانات عن المدخول اليومي المرغوب للإنسان لبعض الفيتامينات وفق المجموعة العمرية.

2.6 الفيتامينات الذوابة في الدهون Fat-Soluble Vitamins

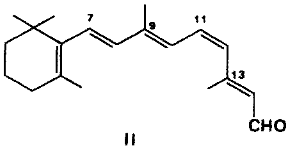
1.2.6 ريتنول (فيتامين A) Retinol (Vitamin A)

1.1.2.6 الدور البيولوجي Biological Role

الريتنول (I في المعادلة 1.6) هام في استقلاب البروتين في خلايا تطورت من طبقة الأديم الظاهر (مثل الجلد أو الطبقة المخاطية التي تغلف الجهاز التنفسي أو الهضمي). فنقص الريتنول بطريقة ما يؤثر سلباً في نسج الظهارية (ثخانة الجلد، فرط التقرن) ويسبب أيضاً العمى الليلي.

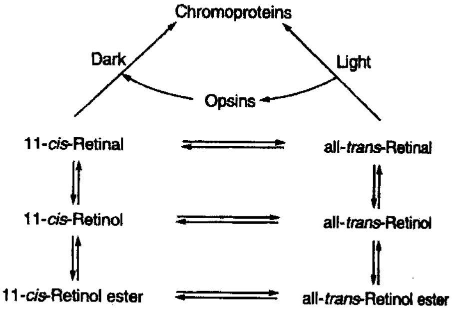


I



(1.6) II

بالإضافة إلى ما سبق، فإن الريتنول في الشكل 11-مقرون-ريتينال (II)، هو مكوّن حامل للون في دورة الرؤية للبروتينات الملونة في الأنواع الثلاثة للخلايا المخروطية، الأزرق، الأخضر، الأحمر (λ_{max} 435, 540، 565 nm بالترتيب) وفي عصيّ الشبكية.



الشكل 1.6: مخطط تمثيل دورة الرؤية

الجدول 3.6: المخصص اليومي الموصى به للفيتامينات

المجموعة العمرية (سنة)	A (ملغ ريتنول)	D (µg)[b]	E (mg)[c]	K (µg)[d]	C (mg)	B_1 (mg)	B_2 (mg)	نياسين[e] (mg)	B_6 (µg)	حمض فوليك[f] (mg)	حمض بانتوثيك (mg)	بيوتين (µg)	B_{12} (µg)
< 1	0.5–0.6	10	3–4	4–10	50–55	0.2–0.4	0.3–0.4	2–5	0.1–0.3	60–80	2–3	5–10	0.4–0.8
1–4	0.6	5	6	15	60	0.6	0.7	7	0.4	200	4	10–15	1.0
4– 10	0.7–0.8	5	8–10	20–30	70–80	0.8–1.0	0.9–1.1	10–12	0.5–0.7	300	4–5	15–20	1.5–1.8
10 –15	0.9–1.1	5	10–14	40–50	90–100	1.0–1.3	1.2–1.6	13–18	1.0–1.4	400	5–6	20–35	2.0–3.0
15– 25	0.9–1.1	5	15	60–70	100	1.0–1.3	1.2–1.5	13–17	1.2–1.6	400	6	30–60	3.0
25 –51	0.8–1.0	5	14	60–70	100	1.0–1.2	1.2–1.4	13–16	1.2–1.5	400	6	30–60	3.0
52– 65	0.8–1.0	5	13	80	100	1.0–1.1	1.2–1.3	13–15	1.2–1.5	400	6	30–60	3.0
< 65	0.8–1.0	10	12	80	100	1.0	1.2	13	1.2–1.4	400	6	30–60	3.0
المرأة الحامل	1.1	5	13	60	100	1.2	1.5	15	1.9	600	6	30–60	3.0
المراة المرضعة	1.5	5	17	60	150	1.4	1.6	17	1.9	600	6	30–60	4.0

[a] 1 ملغ ريتينول = 1 ملغ مكافئ ريتنول = 6 ملغ β-كروتين جميع روابط ترانس = 12 ملغ كروتينيويدات أخرى من أسلاف فيتامين A =1.5 ملغ ريتينيل أسيتات جميع روابطة ترانس = 1.83ملغ ريتينل بالميتات جميع روابطة ترانس (IU = 0.34 ميكروغرام ريتينول).

[b] أركوكالسيفيرول (D2) أوكولي كالسيفيرول (D3) (IU 1 = 0.25 ميكروغرام).

[c] مكافئ توكوفيرول. (قارن 1.3.2.6).

[d] فيللوكوينون (قارن 4.2.6).

[e] 1مغ مكافئ نياسين = 6 0 مغ تربتوفان.

[f] 1 ميكروغرام مكافئ فولات = 1 ميكروغرام فولات غذاء = 0.5 ميكروغرام حمض فوليك (PGA، قارن 1.7.3.6).

تتشكل البروتينات الملونة (ردود بسنيات) في الظلام من بروتينات (أوبسينات) مع 11-مقرون-ريتينال، وفي الضوء تتفارق البروتينات الملونة إلى مكونات أكثر ثباتاً من ريتنال مفروق جميع روابطة وبروتين. هذه التغيرات في الهيئة الفراغية تَقْدَحُ نبضة عصبية في الخلية العصبية المجاورة، ويتحول بعدها الريتنال المفروق بجميع روابطه إلى ريتانول مفروق بكامله، وعبر مركب وسطي يتحول 11-مقرون-ريتانول مرة ثانية إلى 11-مقرون-ريتنال (انظر الشكل 1.6 لمعرفة تفاعلات حلقة الرؤية).

2.1.2.6 الاحتياجات، الحدوث Requirement, Occurrence

يقدم الاحتياجات اليومية لفيتامين A (الجدول 3.6) مدخول الريتنول بمعدل 75% (على هيئة استرات الحموض الدهنية أساساً بشكل رتينيل بالميتات)، ويأتـــي المتبقي 25% عبر β-كروتين وأشباه الكروتين الأخرى من طلائع الفيتامين الفعّالة. يتحول 6غ من β-كروتين لإعطاء 1غ ريتنول بسبب محدودية تشطر أشباه الكروتين. يُمتص فيتامين A ويخزن في الكبد بصورة رئيسية وهو على شكل استرات الحموض الدهنية. ويبلغ مستواه في الكبد 250 ميكروغرام/غ نسيج حي، أي يخزن في الكبد ما مقداره نحواً 240 – 540 ملغ. يزود الكبد الدم بالريتنول الحر، الذي ينضم إلى بروتينات الدم. يبلغ تركيز ريتنول في البلاسما 1.78μmol/l في المرأة و2.04μmol/l في الرجل.

فرط فيتامين A معروف ولكن المظاهر تختفي عند تناقص مدخول الريتنال.

يوجد فيتامين A فقط في نسج الحيوان، وعلى رأسها زيت كبد السمك، وكبد الثدييات، ودهن الحليب، وصفار البيض. تخلو النباتات من فيتامين A ولكنها تحتوي أشباه الكاروتين التـــي تعطي فيتامين A بتشطر رابطة مزدوجة تقع في المركز (طليعة فيتامين A). توجد أشباه الكروتين في جميع الخضار الخضراء والصفراء والورقية تقريباً (الجزر، السبانخ، الفليفلة، والفلفل الحلو، البندورة، رشاد، كرنب) وفي الفاكهة وبخاصة المصادر الجيدة اليقطين، المشمش، البرتقال، ثمار الورد البري، زيت النخيل وغالباً ما يستعمل للتلوين بالأصفر. أما أشباه الكروتين الحيوانية فهي دائماً من منشأ نباتـــي تأتـــي عبر العلف.

يعطي الجدول 7.6 محتوى فيتامين A لبعض الأغذية المنتشرة. إلا أن هذه القيم تختلف بشدة مع تنوع الطرز، مرحلة النضج... الخ. يتطلب التقدير الدقيق لمحتوى فيتامين A في الأغذية تحليلاً تفصيلياً لمعرفة مكونات أشباه الكروتين بها.

3.1.2.6 الثبات، التدرك Stability, Degradation

يمكن أن يؤدي التخزين وتصنيع الأغذية إلى هدم فيتامين A وأشباه الكروتين بمعدل 5-40%. ففي غياب الاكسجين وفي درجة الحرارة العالية، كما في ممارسة الطبخ وتعقيم الأغذية، يطرأ عليها تفاعلات أساسية هي مصاوغة وتشطر. أما في وجود الأكسجين فيحدث تدرك مؤكسد يؤدي إلى سلسلة من المنتجات، بعضها مركبات طيارة (قارن 4.4.8.3). وهذه الأكسدة غالباً ما توازي أكسدة الشحوم (عملية تدعيم الأكسدة). تتأثر سرعة الأكسدة بالضغط الجزئي للأكسجين والنشاط المائي ودرجة الحرارة....الخ. يشار هنا أن الأغذية المجففة حساسة بخاصة للتدرك المؤكسد.

2.2.6 كالسيفيرول (فيتامين D) Calciferol (Vitamin D)

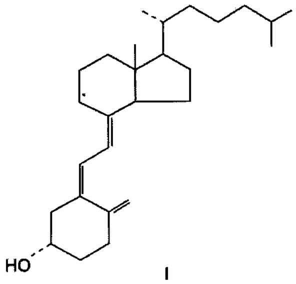
1.2.2.6 الدور البيولوجي Biological Role

يتشكل كولي كالسيفيرول (فيتامين D_3، I) من الكولستيرول في الجلد عبر التحليل الضوئي لـــ 7-ديهايدروكولستيرول (طليعة فيتامين D_3) بتأثير الضوء فوق البنفسجي (فيتامين أشعة الشمس، قارن 2.2.2.8.3). وعلى هذا النمط يتشكل فيتامين D_2 (اركوكالسيفيرول II، قارن المعادلة 2.6) من اركوستيرول.

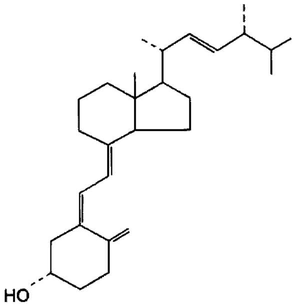
يضاف إلى نوعي الفيتامين D_3 وD_2 أول مجموعة هيدروكسيل في الكبد لإعطاء طليعة الهرمون 25-هيدروكسي كولي

كالسيفيرول (كالسيديول) والمجموعة الثانية تضاف في الكلية لإعطاء هرمون فيتامين D واسمه 25,α1-ديهيدروكسي كولي كالسيفيرول (كالسيتريول). يعمل كالسيتريول في مختلف الأعضاء كمحرض للبروتينات، ويقوم بتعزيز امتصاص الكالسيوم في الأمعاء وتعزيز الوصول إلى تركيز أمثل للكالسيوم في الكلية والعظام، ويحرض على اصطناع البروتينات التـــي تدخل في بنية مَطْرَس العظام وفي تكليسها.

يمكن أن يؤدي عوز فيتامين D إلى زيادة طرح الكالسيوم والفوسفات، مما يعيق تشكيل العظام لعدم حدوث التكلس في الغضاريف والعظام (رخد طفولي). ويقود عوز فيتامين D في الكهول إلى تلين العظام، وهو حدوث لين وضعف في العظام. ينتج المدخول المفرط لفيتامين D (>50 µg/day) إلى اضطراب في ترسيب كربونات الكالسيوم وفوسفات الكالسيوم في مختلف الأعضاء.



I



II

(2.6)

2.2.2.6 الاحتياجات، الحدوث Requirement, Occurrence

الاحتياجات اليومية موجودة في الجدول 3.6. ويستدل على العوز من تركيز أحد المستقلبات في البلاسما وهو 25-هيدروكسي كولي كالسيفيرول، ومن نشاط أنزيم الفوسفتاز القلوي في المصل، الذي يزداد بعوز الفيتامين.

تحوي معظم الأغذية الطبيعية على محتوى منخفضاً من فيتامين D_3. يعد زيت كبد السمك مصدراً استثنائياً لفيتامين D_2. ينتشر توزيع طليعتـــي فيتامين D، أرجو ستيرول، 7-ديهايدروكولستيرول في المملكتين النباتية والحيوانية. ويذكر أن الخميرة، وبعض الفطور، والملفوف، والسبانخ، زيت جنين القمح، هي مصادر وفيرة بطليعة فيتامين D_2. يوجد فيتامين D_3 وطلائعه في صفار البيض، الزبدة، حليب البقر، كبد البقر والخنـــزير، والرخويات، ودهن الحيوان وجلد الخنـــزير. ويبقى أهم مصدر لفيتامين D هو زيت السمك وبالذات زيت كبد السمك. أن أفضل إمداد لاحتياجات الإنسان من فيتامين D هو 7-ديهايدروكولي كولسترول. يعطي الجدول 7.6 بيانات عن حدوث فيتامين D في بعض الأغذية، وهي قد تختلف كثيراً، كما يتبين من التغيرات في حليب الأبقار بين الصيف والشتاء، التـــي يسببها العلف أو فترة رعي العشب والتعرض إلى الأشعة فوق البنفسجية من أشعة الشمس.

3.2.2.6 الثبات، والتدرك Stability, Degradation

فيتامين D حساس للأكسجين والضوء. لا يشكل ثباته في الأغذية مشكلة لأن البالغين عادة يحصلون على إمداد كاف من هذا الفيتامين.

3.2.6 α-توكوفيرول (فيتامين E) α-Tocopherol (Vitamin E)

1.3.2.6 الدور البيولوجي Biological Role

تختلف التوكوفيرولات عن بعضها بعدد مجموعات الميتيل على الحلقة وموضعها. وأعلاها في النشاط البيولوجي α-توكوفيرول (المعادلة 3.6: الهيئة الفراغية في المراكز الثلاثة غير المتناظرة 2، '4، '8 هو R) وله أعلى فعالية بيولوجية (الجدول 4.6). ويعتمد نشاط هذا المركب في الأساس على خواصه المضادة للأكسدة التـــي تعيق أو تمنع أكسدة الشحوم (قارن 1.3.7.3)، وبالتالي لا تساهم هذه الخاصة في ثبات بنيات الأغشية ولكن تثبت العوامل الفعّالة الأخرى مثل فيتامين A، أوبيكوينون، هرمونات، أنزيمات) تجاه الأكسدة. يتداخل فيتامين E في تحويل حمض أراشيدونيك إلى بروستاغلاندينات ويخفض من تكدس الصفيحات الدموية. يترافق عوز فيتامين E مع الاضطرابات المزمنة (العقم في الحيوانات الأهلية والتجريبية، القرود (النسّناس)، ابيضاض العضلات في لحم الدجاج). ولم توضح كاملاً آلية عمل هذا الفيتامين.

الجدول 4.6: النشاط البيولوجي لبعض توكوفيرولات

توكوفيرول (T)	نشاط فيتامين E	
	IU/ملغ[a]	عامل التحويل[b]
2R,4′R,8′R-α-T	1.49	1.00
2S,4′R,8′R-α-T	0.46	0.31
2R,4′R,8′S-α-T	1.34	0.90
2S,4′R,8′S-α-T	0.55	0.37
2R,4′S,8′S-α-T	1.09	0.73
2S,4′S,8′R-α-T	0.31	0.21
2R,4′S,8′R-α-T	0.85	0.57
2S,4′S,8′S-α-T	1.10	0.60
2R,4′R,8′R-α-أسيتات توكوفيريل	1.36	0.91
All-rac-α-T	1.10	0.74
All-rac-α-أسيتات توكوفيريل	1.00	0.67
all-rac-β-T	0.30	0.20
all-rac-γ-T	0.15	0.10
all-rac-δ-T	0.01	

[a] وحدة دولية (IU) في ملغ مادة.

[b] عامل التحويل من ملغ مادة إلى مكافئات مع α-توكوفيرول.

2.3.2.6 الاحتياجات، الحدوث Requirement, Occurrence

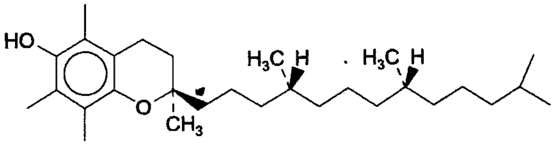
يعطي الجدول 3.6 الاحتياجات اليومية، ويلاحظ أن الاحتياجات تزداد عندما تحوي الوجبة نسبة عالية من الحموض الدهنية غير المشبعة (قارن الجدول 5.6). يعطي الإمداد الطبيعي تركيزاً من التوكوفيرول بين 12-46 ميكرومول/ل في البلاسما الدموية.

ويعد مستوى أقل من 0.4 ملغ/100 مل دليلاً على العوز.

الجدول 5.6: الاحتياجات من مكافئات توكوفيرول (TE) وفق الإمدادات من الحموض الدهنية غير المشبعة

الحموض الدهنية	TE (الحمض الدهنية مغ/غ)
Monoene acids	0.06
Diene acids	0.4
Triene acids	0.8
Tetraene acids	1.0
Pentaene acids	1.2
Hexaene acids	1.45

يعطي البند 1.3.8.3 والجدول 7.6 بيانات عن محتوى بعض الأغذية من التوكوفيرول. والواضح أن المصدر الرئيسي هو الزيوت النباتية وبخاصة زيوت أجنة الحبوب.



(3.6)

3.3.2.6 الثبات، التدرك Stability, Degradation

يحدث فقد في الزيوت النباتية عندما تُصنعّ إلى مارغرين وسمنة نباتية، كما يحدث الفقد في الأكسدة التلقائية الشديدة للشحوم، وبخاصة في القلي العميق للأغذية. (الجدول 6.6).

الجدول 6.6: ثبات التوفيرول في القلي العميق

	مجموعة التوكوفيرول (ملغ/100 غ)	**الفقد (%)**
الزيت قبل القلي العميق	82	–
بعد القلي العميق	73	11
زيت مستخلص من شرائح البطاطا مباشرة بعد الإنتاج	75	–
بعد أسبوعين خزن في درجة حرارة الغرفة	39	48
بعد شهر خزن في درجة حرارة الغرفة	22	71
بعد شهرين خزن في درجة حرارة الغرفة	17	77
بعد شهر في الدرجة –12°م	28	63
بعد شهرين في الدرجة –12°م	24	68
زيت مستخلص من شرائح البطاطا المقلية		
مباشرة بعد الإنتاج	78	–
بعد شهر في الدرجة –12°م	68	25
بعد شهرين في الدرجة –12°م	20	74

4.2.6 فيتوميناديون (فيتامين K_1 فيللوكوينون) Phytomenadione (Vitamin K_1 Phylloquinone)

1.4.2.6 الدور البيولوجي Biological Role

إن مجموعة فيتامينات K هي مشتقات نافتوكوينون تختلف عن بعضها بسلسلتها الجانبية. تعطي المعادلة 4.6 بنية فيتامين K_1، ويعود التوضع الفراغي لذرات الكربون 7′ و11′ هو R ويقابل الفيتول الطبيعي. ويمتلك فيتامين K_1 الراسيمي المصنع من

أيزوفيتول غير الفعّال ضوئياً النشاط البيولوجي نفسه للمنتج الطبيعي. يكتنف فيتامين K في الاصطناع اللاحق لحمض - γكربوكسي غلوتاميك (Gla) في البروتينات التـــي تعتمد على فيتامين K، حيث يرجع أولاً إلى هيدروكوينون (المعادلة 4.6) ثم يقوم كعامل مساعد في كربلة (إضافة CO_2) لحمض غلوتاميك. وفي هذه العملية يتحول إلى شكل أيبوكسيد، الذي يتولد منه ثانية فيتامين K. تنتمي عوامل تخثر الدم (بروترومبين، بروكونفيرتين، كريسماس وعامل ستوارت) مع البروتينات التـــي تقوم بوظائف أخرى إلى مجموعة من البروتينات التـــي تعتمد على فيتامين K وتقوم بضم Ca^{2+} في Gla. يسبب عوز هذا الفيتامين خفض نشاط بروترمبين، ونقص الترومبين الدم ونزيف دموي.

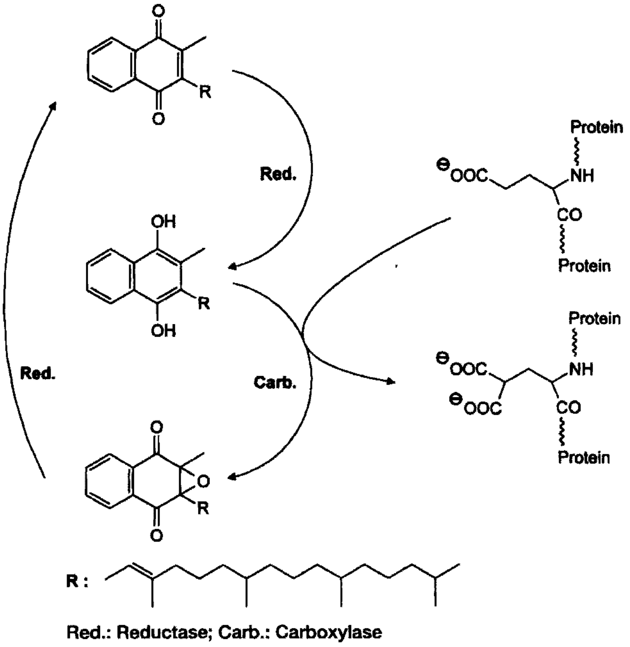
2.4.2.6 الاحتياجات، الحدوث Requirement, Occurrence

يعبر عن النشاط بمكافئ الفيتامين (VE): 1 VE = 1 µg فيللوكوينون. يعطي الجدول 3.6. الاحتياجات اليومية لفيتامين K_1، وتغطيها الأغذية (قارن الجدول 7.6). تشكل البكتريا الموجودة في المعي الغليظ كمية كبيرة نسبياً من K_2. ولكن من غير المؤكد فيما إذا كانت تساهم بتغطية الاحتياجات.

يوجد فيتامين K_1 بصورة أولية في الخضار الورقية الخضراء (سبانخ، ملفوف، القرنبيط)، ويعد أيضاً الكبد (البقر والخنـــزير) من المصادر الممتازة (الجدول 7.6).

3.4.2.6 الثبات، التدرك Stability, Degradation

لا يعرف إلا القليل عن تفاعلات فيتامين K_1 في الأغذية. مركبات فيتامين K تتخرب بالضوء والقلوي، ولكنها ثابتة نسبياً للأكسجين الجوي والتعرض إلى الحرارة. تُهاجم الرابطةُ المزدوجة في الثمالة R (قارن المعادلة 4.6) في هدرجة الزيوت، ولو أن فيتامين K المهدرج (′2,′3-ديهايدرو فللوكوينون) يمتص ولكنه لا يقوم كما يبدو بالنشاط الذي يقوم به الشكل الطبيعي.



(4.6)

الجدول 7.6: محتوى الفيتامينات في بعض الأغذية

المنتج الغذائي	Carotene[b] mg	A mg	D µg	E mg	K mg	B_1 mg	B_2 mg	NAM[c] mg	PAN[d] mg	B_6 mg	BIO[e] µg	FOL[f] µg	B_{12} µg	C mg
الحليب ومنتجاته														
حليب البقر	0.018	0.028	0.088	0.07	0.0003	0.04	0.18	0.09	0.35	0.04	3.5	8.0	0.4	1.7
حليب الإنسان	0.003	0.054	0.07	0.28	0.0005	0.02	0.04	0.17	0.21	0.01	0.6	8.0	0.05	6.5
الزبدة	0.38	0.59	1.2	2.2	0.007	0.005	0.02	0.03	0.05	0.005				0.2
الجبنة														
امينتال	0.12	0.27	1.1	0.53	0.003	0.05	0.34	0.18	0.40	0.11	3.0	9.0	3.0	0.5
كامبرت (60% دهن)	0.29	0.50		0.77		0.04	0.37	0.95	0.7	0.2	2.8	38	2.4	
كامبرت (30% دهن)	0.1	0.2	0.17	0.30		0.05	0.67	1.2	0.9	0.3	5.0	66	3.1	
بيض														
صفار بيض الدجاج	0.29	0.88	5.6	5.7		0.29	0.40	0.07	3.7	0.3	53	208	2.0	0.3
بياض بيض الدجاج						0.02	0.32	0.09	0.14	0.012	7	9.2	0.1	0.3
اللحوم ومنتجاتها														
عضلات البقر			0.02		0.48	0.013	0.08	0.26	7.5	0.31	0.24	3.0	3.0	5.0
عضلات الخنزير		0.006		0.41	0.018	0.90	0.23	5.0	0.70	0.4			0.8	
كبد العجل		28.0	0.33	0.24	0.09	0.28	2.61	15.0	7.9	0.17	80	240	60	35
كبد الخنزير		36		0.60	0.06	0.31	3.2	15.7	6.8	0.6	30	220	40	23
كبد الدجاج		33	1.3	0.5	0.08	0.32	2.49	11.6	7.2	0.8		380	20	28
كلية الخنزير		0.06		0.45		0.34	1.8	8.4	3.1	0.6			20	16
نقانق الدم	0.02					0.07	0.13	1.2					50	
السمك ومنتجاته														
الرنكة		0.04	27	1.5		0.04	0.22	3.8	0.9	0.5	4.5	5	8.5	0.5
ايل		0.98	20	8		0.18	0.32	2.6	0.3			13	1	1.8
زيت كبد الكود				3.26										
الحبوب ومنتجاتها														
قمح كامل الحبة	0.02			1.4		0.48	0.09	5.1	1.2	0.27	6	58		
دقيق القمح نموذج 550				0.34		0.11	0.03	0.5	0.4	0.10	1.1	16		
دقيق القمح نموذج 1050						0.43	0.07	1.4	0.63	0.24	1.1	30		
جنين القمح	0.06			27.6	0.13	2.01	0.72	4.5	1.0	0.5	17	520		
شيلم كامل الحبة				2.0		0.35	0.17	1.8	1.5	0.23	5.0	35		
دقيق شيلم						0.19	0.11	0.8				33		
ذرة كامل الحبة	1.3			2.0	0.04	0.36	0.20	1.5	0.7	0.4	6	31		

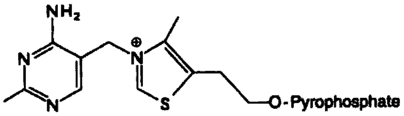
الجدول 7.6: يتبع

المنتج الغذائي	Carotene[b] mg	A mg	D µg	E mg	K mg	B_1 mg	B_2 mg	NAM[c] mg	PAN[d] mg	B_6 mg	BIO[e] µg	FOL[f] µg	B_{12} µg	C mg
الذرة (حبوب الإفطار رقائق الذرة)	0.17			0.18		0.60		1.4	0.2	0.07		6		
رقائق الشوفان				1.5	0.063	0.59	0.15	1.0	1.1	0.16	20	67		
أرز غير مقشور				0.74		0.41	0.09	5.2	1.7	0.28	12	16		
أرز مقشور				0.18		0.06	0.03	1.3	0.6	0.15	3.0	11		
الخضار														
قرة العين	4.9					0.09	0.17	0.7						96
فطر مزروع	0.01		1.94	0.12	0.02	0.10	0.44	5.2	2.1	0.07	16	25		4.9
هندباء برية	3.4					0.06	0.03	0.24		0.05	4.8	50		8.7
انديف	1.7					0.05	0.12	0.4				109		9.4
خس	3.9			0.6		0.07	0.08	0.4		0.25		145		35
كرنب	5.2			1.7	0.82	0.1	0.25	2.1		0.3	0.5	187		105
بطاطا	0.005			0.05	0.002	0.11	0.05	1.2	0.4	0.31	0.4	15		17
كرنب ساقي	0.2					0.05	0.05	1.8	0.1	0.1	2.7	70		63
رؤوس الخس	1.1			0.6	0.2	0.06	0.08	0.3	0.1	0.06	1.9	41		13
عدس مجفف	0.1					0.48	0.26	2.5	1.4	0.6		168		7.0
جزر	12			0.47	0.015	0.07	0.05	0.6	0.3	0.27	5	17		7.1
ملفوف بروكسل	0.4			0.6	0.24	0.13	0.14	0.7		0.3	0.4	101		114
سبانخ	4.8			2.5	0.4	0.09	0.20	0.6	0.3	0.22	6.9	145		52
فطر مأكول			3.1	0.63		0.03	0.37	4.9	2.7					2.5
بندورة	0.59			0.81	0.006	0.06	0.04	0.5	0.3	0.1	4	33		19
ملفوف أبيض	0.07			1.7	0.07	0.05	0.04	0.3	0.3	0.19	3.1	31		48
فاكهة														
تفاح	0.05			0.49	0.004	0.035	0.032	0.3	0.1	0.1	0.0045	5		12
برتقال	0.1			0.32		0.08	0.04	0.3	0.2	0.1	2.3	22		50
مشمش	1.8			0.5		0.04	0.05	0.8	0.3	0.1		4		9.4
فريز	0.02			0.12	0.02	0.03	0.05	0.5	0.3	0.06	4	43		64
كريب فروت	0.01			0.30		0.05	0.02	0.24	0.25	0.03	0.4	10		44
ثمر الورد	4.8			4.2		0.09	0.06	0.48		0.05				1250
كشمش أحمر	0.03			0.71		0.04	0.03	0.23	0.06	0.05	2.6	11		36
كشمش أسود	0.08			1.9		0.05	0.04	0.28	0.4	0.08	2.4	8.8		177
كرز حامض	0.24			0.13		0.05	0.06	0.4				29		12
خوخ	0.41			0.86		0.07	0.04	0.4	0.2	0.05	0.1	2		5.4
نبق بحري	1.5			3.2		0.03	0.21	0.3	0.2	0.11	3.3	10		450
خميرة														
خميرة خباز مضغوطة						1.43	2.31	17.4	3.5	0.68	33	293		
خميرة خباز مجففة						12.0	3.8	44.8	7.2	4.4	20			

3.6 الفيتامينات الذوابة في الماء Water-Soluble Vitamins

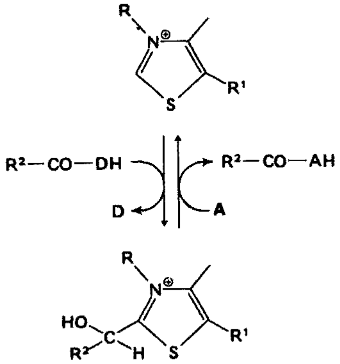
1.3.6 ثيامين (فيتامين B_1) Thiamine (Vitamin B_1)

1.1.3.6 الدور البيولوجي Biological Role



(5.6)

يدخل الثيامين، في شكله البيروفوسفاتـــي، مع أنزيمات بيروفات ديهايدروجيناز، وترانس كيتولاز، وفوسفوكيتولاز، و-α-كيتوغلوتارات ديهايدروجيناز التـــي تقوم بتفاعلات ينقل فيها مجموعة ألدهيد نشيطة (D: عاطي، A: متقبل).



(6.6)

ينعكس عوز فيتامين B_1 بتناقص في نشاط الأنزيمات التـــي ذكرت سابقاً، وبمرض يعرف باسم بري - بري، له مظاهر عصبية وقلبية وذلك في حالة العوز الوخيم للثيامين الآتـــي عن طريق الغذاء.

2.1.3.6 الاحتياجات، الحدوث Requirement, Occurrence

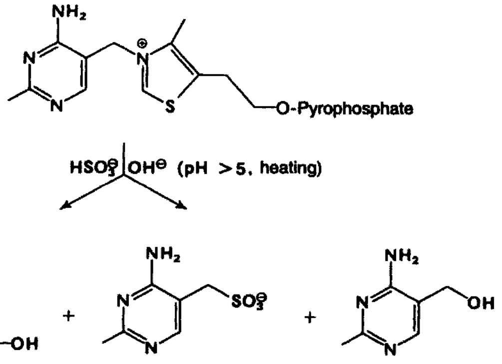
يعطي الجدول 3.6 الاحتياجات اليومية، والثيامين مادة رئيسية في استقلاب الكربوهيدرات لذا ترتفع احتياجاته مع الوجبات الغنية بالكربوهيدرات. وتستخدم مقايسة نشاط ترانس كيتولاز في خلايا الدم الحمراء أو مدى إعادة تنشيط ترانس كيتولاز عند إضافة ثيامين بيروفوسفات كدليلين على كفاية مدخول الثيامين في الوجبة.

يوجد فيتامين B_1 في العديد من النباتات، في غلاف حبات الحبوب وأجنتها، وفي الخميرة، والخضار (البطاطا) والثمار القشرية. وهذا الفيتامين يوجد بوفرة في لحم البقر والخنـــزير والسمك والبيض وفي الأعضاء الحيوانية كالكبد والكلى، الدماغ والقلب. يحتوي حليب الإنسان والبقر فيتامين B_1. ويعد خبز الحبوب الكاملة والبطاطا مصدرين غذائيين هامين لهذا الفيتامين. يتوضع فيتامين B_1 في الجزء الخارجي لقشرة حبات الحبوب) ويؤدي الطحن للحصول على دقيق بدرجة استخلاص منخفضة أو تلميع الرز إلى نزع معظم الفيتامين إلى النخالة (قارن 3.1.3.15 و1.2.2.3.15). يعرض الجدول 7.6 بيانات عن وجود الثيامين.

3.1.3.6 الثبات، التدرك Stability, Degradation

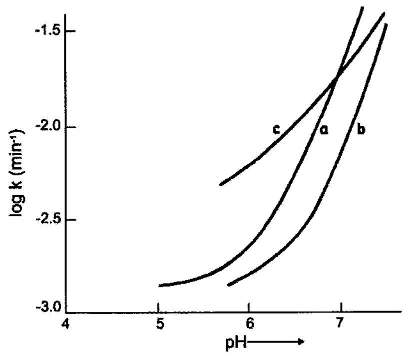
ثبات الثيامين في الوسط المائي منخفض نسبياً، لأنه يتأثر بـــ pH (الشكل 2.6) ودرجة الحرارة (الجدول 8.6) والقوة الأيونية وأيونات المعادن، وعندما يكون الثيامين حراً فهو أكثر ثباتاً من الحالة التـــي يكون فيها منضماً إلى أنزيم (الشكل

2.6). تتسبب الكواشف المحبة للنوى مثل HSO_3^- أو OH^- بتدرك سريع ويتشكل 5-(2-هيدروكسي اثيل)-4-ميتيل ثيازول و-2ميتيل-4-أمينو 5- (ميتيل حمض سلفونيك)-بيريميدين، أو 2-ميتيل-4-أمينو-5-هيدروكسي ميتيل بيريدين (انظر المعادلة 7.6).



(7.6)

ينتج عن التدرك الحراري للثيامين، الذي يعطي في البداية مشتقات ثيازول وبيريدين المذكورة سابقاً، رائحة تشبه اللحمة في الأغذية المطبوخة (قارن 4.1.3.5).



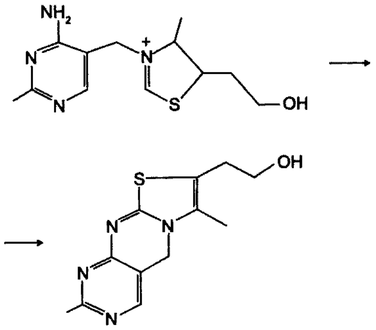
الشكل 2.6: تأثير pH على معدل سرعة تعطيل الثيامين. **a**: الثيامين في محلول منظم فوسفاتي. **b**: الثيامين في دقيق القمح أو الشوفان. **c**. ثيامين بيروفوسفات في الدقيق.

الجدول 8.6: فقد الثيامين في الأغذية خلال التخزين لمدة 12 شهر

الغذاء	الثيامين المفقود (%)	
	1.5°م	38°م
المشمش	28	68
عصير البرتقال	0	22
البازلاء	0	32
الفول الأخضر	24	92
عصير البندورة	0	40

يتثبط الثيامين بالنتريت، ويحتمل أن يكون ذلك من خلال تفاعلها مع مجموعة الأمينو المتصلة بحلقة البيريدين.

تعطي المؤكسدات القوية، مثل H_2O_2 أو فيروسيانيد البوتاسيوم، مركب ثيوكروم متألقاً. وهذا التفاعل يستخدم للتعيين الكيميائي لمحتوى الثيامين في الأغذية (انظر المعادلة 8.6).



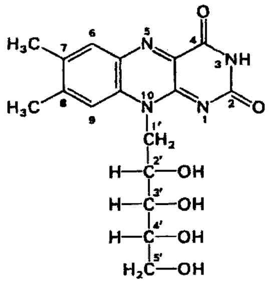
(8.6)

يتوقع أن يفقد الثيامين وفق الآتـي: 15-25% في الفاكهة المعلبة أو في الخضار المخزنة لمدة تزيد على سنة، 0-60% في اللحم المطبوخ في ظروف المنـزل، اعتماداً على درجة الحرارة وطريقة التحضير، 20% في السائل الملحي المستخدم لإنضاج اللحوم وفي الخبز الأبيض؛ 15% في سلق الملفوف بدون سلفيت و40% بوجود السلفيت. يعتمد الفقد بوجود السلفيت على pH. وعملياً لا يتدرك الثيامين في الوسط الحمضي الشديد (مثل عصير الليمون).

2.3.6 رايبوفلافين (فيتامين B2) Riboflavin (Vitamin B2)

1.2.3.6 الدور البيولوجي Biological Role

الرايبوفلافين (المعادلة 9.6) مجموعة ضميمة لأنزيمات الفلافين، ذات الأهمية الكبيرة في الاستقلاب عامة وبخاصة في استقلاب البروتين.



(9.6)

ولذلك يؤدي عوز الرايبوفلافين إلى تجمع الحموض الأمينية. وإن من الأعراض النوعية لعوزه تناقص نشاط غلوتاثيون رودوكتاز في خلايا الدم الحمراء.

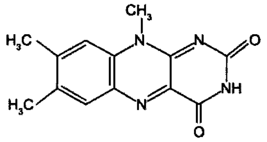
2.2.3.6 الاحتياجات، والحدوث Requirement, Occurrence

يعطي الجدول 3.6 الاحتياجات اليومية. نادراً ما يلاحظ أعراض عوز مع النظام الغذائي الطبيعي، ذلك لأن بِرْكَة الرايبوفلافين في الجسم ثابتة تماماً، حتـى بوجود حمية فيها عوز للرايبوفلافين لا يستنفد بكمية أعلى من 30-50%. يعطي محتوى الرايبوفلافين في البول دليلاً على مستويات الإمداد. وتدل القيم فوق 80 ميكروغرام رايبوفلافين/غ كريتينين على مستوى طبيعي؛ 27-79 μg/g منخفضة، وأقل من 27 μg/g يقترح بقوة وجود حمية فيها عوز. يعطي قياس نشاط غلوتاثيون رودكتاز معلومات مماثلة.

أهم مصدر للرايبوفلافين الحليب ومنتجاته، والبيض، ومختلف الخضار، والخميرة، ومنتجات اللحوم، وبخاصة أنواع لحوم مثل القلب والكبد والكلى وكبد السمك وأنثى الظبـي. ويعطي الجدول 7.6 بيانات على وجود الرايبوفلافين في بعض الأغذية العامة.

3.2.3.6 الثبات، التدرك Stability, Degradation

الرايبوفلافين ثابت نسبياً في عمليات تداول الأغذية العادية. ويحدث الفقد من 10-15%. وعند التعرض للضوء، وبخاصة في الطيف المرئي من 420-560 nm، حيث ينفصل ريبيتول من الفيتامين ويتحول إلى لوميفلافين بالتحلل الضوئي.

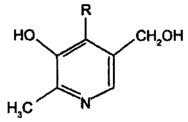


(10.6)

3.3.6 بيرودوكسين (بيرودوكسال، فيتامين B_6) Pyridoxine (Pyridoxal, Vitamin B_6)

1.3.3.6 الدور البيولوجي Biological Role

تظهرُ فعّالية فيتامين B_6 بالبيرودوكسين (المعادلة 11.6) أو بيرودوكسول ($R = CH_2OH$) أو بيرودوكسال ($R = CHO$) أو بيرودوكسامين ($R = CH_2NH_2$). أما الشكل الفعّال في الاستقلاب فهو فوسفات بيرودوكسال، الذي يقوم بوظيفة تميم أنزيمي (قارن 2.3.2.3) لأمينو أسيد ديكربوكسيلازات، وأمينو أسيد راسيمازات، وأمينو أسيد ديهايدرازات، وأمينو أسيد ترانس فيراز، وسرين بالميتول ترانسفيريز، وليزيل اوكسيدير، وδ-أمينو ليفولينيك أسيد سينثاز، وأنزيمات استقلاب التربتوفان. وزيادة على ذلك يقوم بتثبيت الهيئة لأنزيمات فوسفوريلازات.



(11.6)

إن المدخول من هذا الفيتامين عادة هو بشكل بيرودوكسال أو بيرودوكسأمين.

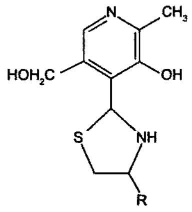
يسبب عوز البيرودوكسين في الوجبة اضطرابات في استقلاب البروتين، أي في اصطناع الهيموغلوبين. ويتجمع هيدروكسي كينورنين وحمض كسانتورينيك لأن تحول التربتوفان إلى حمض نيكوتينيك ينقطع، وهي خطوة ينظمها أنزيم كينورينيناز.

2.3.3.6 الاحتياجات، الحدوث Requirement, Occurrence

يعطي الجدول 3.6 الاحتياجات اليومية. ويدل نشاط أنزيم غلوتامات أوكسالوأسيتات ترانس أميناز على مدى كفاية الإمداد، ويوجد هذا الأنزيم في خلايا الدم الحمراء، ويتناقص نشاط هذا الأنزيم في وجود عوز هذا فيتامين. يعطي الجدول 8.6 توضيحاً لوجود بيرودوكسين في الأغذية.

3.3.3.6 الثبات، التدرك Stability, Degradation

إنَّ أكثر أشكال هذا الفيتامين ثباتاً هو بيرودوكسال، وهو الشكل المستعمل في تدعيم الأغذية. يُفقد من فيتامين B_6 45% في طبخ اللحوم و20-30% في طبخ الخضار. يحدث خلال تعقيم الحليب تفاعل مع السيستئين ينقل الفيتامين إلى شكل غير فعّال من مشتقات ثيازوليدين (المعادلة 12.6). وهذا التفاعل مسؤول عن فقد هذا الفيتامين في الأغذية الأخرى المعالجة حرارياً.

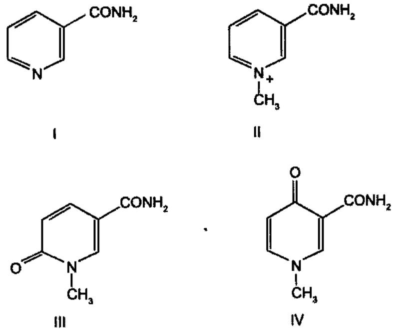


(12.6)

4.3.6 نيكوتيناميد (نياسين) Nicotinamide (Niacin)

1.4.3.6 الدور البيولوجي Biological Role

إنَّ أميد حمض نيكوتينيك (I) في شكل نيكوتيناميد أدنين دينيوكليوتيد (قارن 11.3.2، NAD^+) أو بشكله الفوسفاتي ($NADP^+$) هما تميمان أنزيميان لأنزيمات ديهايدروجيناز. يطرح في البول بأشكال رئيسية N^1-ميتيل نيكوتينأميد (ثلاثي غونيلين أميد، II)، وN^1-ميتيل-6-بيريدون-3-كربوكسأميد (III)، وN^1-ميتيل-4-بيريدون-3-كربوكسأميد (IV).



(13.6)

أول ما يلاحظ عوز هذا الفيتامين من نقص تركيز NAD^+ و$NADP^+$ في الكبد والعضلات، في حين يبقى مستواها طبيعياً في الدم والقلب والكلى. إن المرض التقليدي الذي يسببه عوز هذا الفيتامين هو البلاغرا، التـــي تؤثر في الجلد والهضم والنظام العصبـــي (التهاب جلد، إسهال، خرف). على أية حال فإن أعراض العوز الأولية هي عامة غير نوعية.

2.4.3.6 الاحتياجات، الحدوث Requirement, Occurrence

يعطي الجدول 3.6 الاحتياجات اليومية، ويغطي مدخول التربتوفان 60-70% منها. لذلك يعد الحليب والبيض ولو أنها تحتوي قليلاً من النياسين أغذية جيدة لمنع حدوث البلاغرا لاحتوائها على التربتوفان. يقوم L-التربتوفان كبديل للنياسين في البدن عندما يتحول 60 ملغ منه إلى 1 ملغ نيكوتينأميد. يستدل على الإمداد الكافي للنياسين في الوجبة من مستويات المستقلبات II (قارن المعادلة 13.6) في البول أو III وIV في بلاسما الدم.

يوجد هذا الفيتامين في الأغذية كحمض نيكوتينيك، على هيئة أميد أو تميم أنزيمي. وإن الأعضاء الحيوانية كالكبد واللحم الأحمر والحبوب والخميرة والفطر مصادر وفيرة بالنياسين. يعطي الجدول 7.6 بيانات عن وجوده في الأغذية.

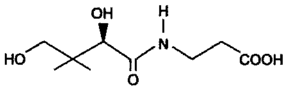
3.4.3.6 الثبات، التدرك Stability, Degradation

حمض نيكوتينيك ثابت تماماً. ولوحظ فقد وصل إلى 15% (قارن الجدولين 1.6 و2.6) في سلق الخضار، وفي الأيام الأولى لإنضاج اللحم وصل الفقد إلى 25 – 30%.

5.3.6 حمض بانتوثينيك Pantothenic Acid

1.5.3.6 الدور البيولوجي Biological Role

حمض بانتوثينيك هو وحدة بناء (المعادلة 14.6) التميم الأنزيمي A (CoA) الحامل الرئيسي للأستيل ومجموعات الأسيل الأخرى في استقلاب الخلية. وتتصل مجموعات الأسيل إلى CoA عبر رابطة ثيو استرية. يوجد حمض بانتوثينيك حراً في بلاسما الدم، بينما يوجد في الأعضاء على هيئة CoA. وجد أعلى تركيز منه في الكبد وغدد الكظر والقلب والكلى.



(14.6)

يوجد في الطبيعة المصاوغ المرآتـــي R وهو الفعّال بيولوجياً. تزود الوجبة العادية إمداداً كافياً من هذا الفيتامين.

2.5.3.6 الاحتياجات، الحدوث Requirement, Occurrence

تبلغ الاحتياجات اليومية 6-8 ملغ. يصل تركيزه في الدم 10-40 ميكروغرام/100 مل ويطرح في البول يومياً 2-7 ملغ.

يتم تعيين حمض بانتوثينيك في الأغذية بالطرق الميكروبيولوجية أو تقنية ELISA (قارن 3.6.2). توجد طريقة تعتمد على الكروماتوغرافيا الغازية ويستعمل فيها نظير مشع من بانتوثينيك، هو ^{13}C–isotopomer، كمعيار داخلي، وهي دقيقة جداً وشديدة الحساسية. في الجدول 7.6 بيانات على وجود حمض بانتوثينيك في الأغذية.

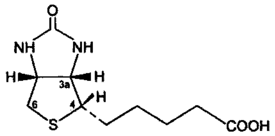
3.5.3.6 الثبات، التدرك Stability, Degradation

حمض بانتوثنيك ثابت تماماً، وقد وجد فقد 10% في تصنيع الحليب. ويفتقد منه 10-30%، يرجع بمعظمه إلى الرشح، خلال طبخ الخضار.

6.3.6 البيوتين Biotin

1.6.3.6 الدور البيولوجي Biological Role

البيوتين مجموعة ضميمة لأنزيمات الكربلة مثل أستيل-CoA-كربوكسيلاز، وبيروفات كربوكسيلاز، وبروبيونيل-CoA-كربوكسيلاز، وبالتالي يلعب دوراً هاماً في الاصطناع الحيوي لحموض الدهنية واستحداث السكر. تشكل مجموعة الكربوكسيل في البيوتين رابطة أميد مع مجموعة ε-أمينو في ثمالة اللايسين لبروتين الأنزيم. المركب الفعّال بيولوجياً (6aR, 4S, 3aS) هو D-(+)-بيوتين فقط.



(15.6)

نادراً ما يحدث عوز البيوتين. ويحتمل أن يؤدي استهلاك كميات كبيرة من بياض البيض الخام إلى تعطيل البيوتين لانضمامه النوعي إلى الأفيدين (قارن 9.1.3.2.11).

2.6.3.6 الاحتياجات، والحدوث Requirement, Occurrence

يعطي الجدول 3.6 الاحتياجات اليومية. والدليل على الإمداد الكافي للبيوتين هو مستوى الإطراح في البول، الذي يبلغ عادة 30-50 ميكروغرام/يوم. وفي حالة العوز ينخفض إلى 5 ميكروغرام/يوم.

لا يوجد البيوتين في الأغذية حراً دائماً وإنما مرتبط إلى البروتينات. يزود الجدول 7.6 بيانات على وجوده في الأغذية.

3.6.3.6 الثبات، والتدرك Stability, Degradation

البيوتين ثابت تماماً. ويبلغ الفقد خلال تصنيع وخزن الأغذية 10 – 15%.

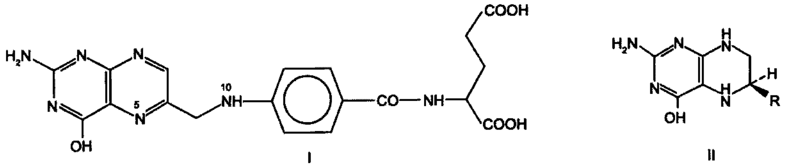
7.3.6 حمض فوليك Folic Acid

1.7.3.6 الدور البيولوجي Biological Role

يقوم مشتق حمض فوليك، تتراهيدروفولات (المعادلة 16.6، II) (I حمض بتيرويل مونو غلوتاميك PGA) بدور تميم

للأنزيمات التـــي تنقل وحدات كربون أحادية في مختلف حالات الأكسدة، أي ثمالات الفورميل، أو هيدروكسي ميتيل. وفي تفاعلات النقل تتصل وحدة الكربون الأحادية إلى الذرة-N^5 أو -N^{10} من حمض تتراهيدروفوليك.

يسبب عوز حمض فوليك عدم كفاية الإمداد في الوجبة أو نتيجة سوء امتصاص ويكشف عن تناقص تركيز حمض فوليك في خلايا الدم الحمراء والبلاسما، وبتغيرات في طراز خلايا الدم. توجد دلائل واضحة أن العيب الخلقي (عيب الأنبوب العصبـــي) وعدد من الأمراض الأخرى تستند على عوز الفولات.



(16.6)

2.7.3.6 الاحتياجات، الحدوث Requirement, Occurrence

إن الاحتياجات المبينة في الجدول 3.6 لا يمكن الوصول إليها في الغالب. ولذلك تدعم في بعض البلدان منتجات في الحبوب بحمض فوليك لتجنب العوز، مثل 1.4ملغ/كغ في الولايات المتحدة. وبالمقابل لوحظت تأثيرات إيجابية في صحة المستهلك.

يتعاون حمض فوليك مع فيتامين B_{12} على متيلة هوموسيستئين إلى ميثيونين. لذلك يعد الهوموسيستئين علامة مناسبة للإمداد بالفولات. ففي حالة العوز يرتفع بوضوح تركيز هذه الواصمة في مصل الدم مقارنة مع القيم الطبيعية 8-10 ميكرومول/مل، مما يؤدي إلى تأثيرات سلبية على الصحة لأن التراكيز العالية من هوموسيستئين سامة.

يوجد حمض فوليك في الأغذية في صورته الرئيسية منضماً إلى أوليغو-γ-L-غلوتامات مكوناً من 2-6 ثمالات حمض غلوتاميك. ان امتصاص الشكل المترافق محدود، بعكس حمض فوليك الحر، ويحدث فقط بعد انشطار حمض فوليك بأنزيم كونجيكاز، وهو γ- غلوتاميل هيدرلاز، لإعطاء أحادي غلوتامات. وتقوم بعض المكونات بالحد من امتصاص الفولات، ولذا يقدر متوسط التوافر البيولوجي بـــ 50%. يختلف محتوى الأغذية من حمض الفوليك وإن البيانات على وجود حمض الفوليك في الأغذية مجموعة في الجدول 7.6

3.7.3.6 الثبات، التدرك Stability, Degradation

حمض فوليك ثابت تماماً. فلا يوجد تخرب خلال سلق الخضار، ولا يؤثر طبخ اللحمة إلا قليلاً. ويبدو أن الفقد في الحليب ناتج عن عملية أكسدة موازية لما يتم مع حمض اسكوربيك. إضافة حمض اسكوربيك إلى الأغذية تحفظ حمض فوليك.

8.3.6 سيانوكوبالامين (فيتامين B_{12}) Cyanocobalamin (Vitamin B_{12})

1.8.3.6 الدور البيولوجي Biological Role

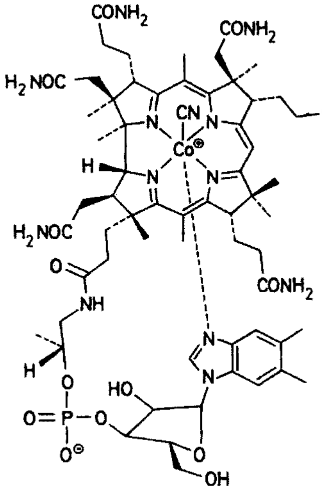
عزل سيانوكوبالامين (المعادلة 17.6) في عام 1948 من *الملّبنة Lactobacillus lactis* وهو الشكل المستعمل كفيتامين، لأنه ثابت ومتاح توافره. وفي الواقع يتشكل سيانوكوبالامين كخادع في تصنيع المواد البيولوجية. يوجد كوبالامين طبيعياً على شكل أدينوزيل كوبالامين وميتيل كوبالامين، التـــي تم فيها استبدال مجموعة سيانو بثمالة-5-ديوكسي أدينوزيل و بمجموعة ميتيل بالترتيب.

يشارك أدينوزيل كوبالامين (التميم الأنزيمي B_{12}) في تفاعلات ترتيب يتم فيها تبادل المواضع بين ذرة هيدروجين وثمالة ألكيل ومجموعة أسيل أو مجموعة سالبة الكترونياً في ذرتـــي كربون متجاورتين. وتلعب تفاعلات من هذا النمط دوراً في استقلاب سلسلة من البكتريا. وتفاعل إعادة الترتيب في الثدييات والبكتريا التـــي تعتمد على فيتامين B_{12} هو تحويل ميتيل

مالونيك CoA إلى سكسينيل CoA (قارن 3.8.2.10). ينتج من عوز فيتامين B_{12} طرح حمض ميتيل مالونيل في البول.

يوجد تفاعل آخر هام يعتمد على أدينوزيل كوبالامين هو إرجاع ثلاثي فوسفات ريبونكليوزيد إلى مركبات '2-ديؤكسي، وهي كتل البناء في حمض ديؤكسي ريبونكلييك.

يتشكل ميتيل كوبالامين في متيلة هوموسيستئين إلى ميثونين مع تشكل حمض N^5-ميتيل تتراهيدروفوليك في مرحلة متوسطة، والأنزيم المسؤول هو ميتيل ترانسفيراز المعتمد على الكوبالامين.



(17.6)

يتم إنجاز امتصاص سيانوكوبالامين بمساعدة غلايكوبروتين، وهو "عامل داخلي المنشأ" الذي تشكله طبقة البشرة في المعدة. ويسبب عوز فيتامين B_{12} عادة اختلال الامتصاص العائد إلى عدم كفاية تكوين "العامل داخلي المنشأ" والذي يؤدي إلى أنيميا خبيثة.

2.8.3.6 الاحتياجات، الحدوث Requirement, Occurrence

الاحتياج اليومي من فيتامين B_{12} موجود في الجدول 3.6. يبلغ تركيزه الطبيعي في البلاسما 450 pg/ml.

تعد مقدرة فيتامين B_{12} على تشجيع النمو لوحده أو مع المضادات الحيوية في الفروج، الخنـــزير الرضيع، والخنـــزير الصغير، ذات الاهتمام خاص. ويبدو أن هذا التأثير عائد إلى تأثير هذا الفيتامين على استقلاب البروتين، وهو يستعمل في إطعام الحيوانات، إن الزيادة في استعمال العلف هي حالة استثنائية مع الحيوانات الصغيرة غير النامية. وتتجلى أهمية هذا الفيتامين في عمليات تربية الدواجن (تعزيز وضع البيض وفقس الصيصان). وعلى هذا يبدو أن تدعيم علف الحيوانات بفيتامين B_{12} واضح ومسوّغ.

من المصادر الوفيرة بفيتامين B_{12} الكبد، الكلى، الطحال، الغدة السعترية، نسج العضلات (الجدول 7.6). ومما يعد من أحد الطرق لتخفيف نقص فيتامين B_{12} في الإنسان تناوله الأعضاء الداخلية (اللحومات المتنوعة) للحيوانات.

3.8.3.6 الثبات، التدرك Stability, Degradation

يعتمد الثبات الفعلي لفيتامين B_{12} على عدد من الشروط، فهو ثابت بوضوح في pH 6-4 حتـــى بوجود حرارة عالية، ولكنه يتخرب بدرجة كبيرة بوجود عوامل إرجاع، مثل حمض اسكوربيك وSO_2.

9.3.6 L-حمض الأسكوربيك (فيتامين C) L-Ascorbic Acid (Vitamin C)

1.9.3.6 الدور البيولوجي Biological Role

يدخل حمض الأسكوربيك (L-3-كيتو-ثريو-هكسيورونيك أسيد-γ-لاكتون، المعادلة I، 18.6) في تفاعلات الهدرلة (إضافة OH)، كما في الاصطناع الحيوي كاتيكولامين، هيدروكسي برولين والستيروئيدات القشرية (إضافة مجموعة-OH إلى الموقع -11β-هيدروكسي لـــ كورتيكوستيرون منقوص الأوكسجين وإضافة مجموعة-OH إلى الموقع 17-β-كورتكوسترون). يمتص فيتامين C كلياً ويتوزع في الجسم، ويصل أقصى تركيزه في الغدد الكظرية والنخامية.

يطرح نحو 3% من بركة فيتامين C خارج الجسم، والتـــي تقدر بـــ 20-50ملغ/كغ وزن الجسم، في البول كفيتامين C، وحمض ديهيدرواسكوربيك (مجموعهما 25%) ومستقلباهما، 3,2-ديكيتو-L-حمض غولونيك (20%) وحمض أوكساليك (55%). ولا يحدث زيادة في إطراح حمض أوكساليك إلا في تناول مدخول عالي من حمض اسكوربيك. داء البَثَع ويسبب عوز فيتامين C.

2.9.3.6 الاحتياجات، الحدوث Requirement, Occurrence

الاحتياجات اليومية مبينة في الجدول 3.6. إن الدليل على عدم كفاية إمدادات الفيتامين في الوجبة هو انخفاض مستواه في مصل الدم، فإذا وصل إلى 0.65 ملغ/100 مل كان دليلاً على عدم كفاية الإمداد الغذائي. يوجد فيتامين C في جميع خلايا الحيوان والنبات، ومعظمه بصورة حرة، ولربما ينضم إلى بروتين أيضاً. ويتوفر فيتامين C بخاصة في الورد البري والكشمش الأسود والأحمر، والفريز، والبقدونس، والبرتقال، والليمون (في القشرة أكثر من اللب)، وكريفون، وأنواع من الملفوف والبطاطا. يصل الفقد في فيتامين C خلال تخزين الخضار من الشتاء وإلى أخر الربيع إلى 70%.

يعطي الجدول 7.6 بيانات عن حدوث فيتامين C في مختلف الأغذية.

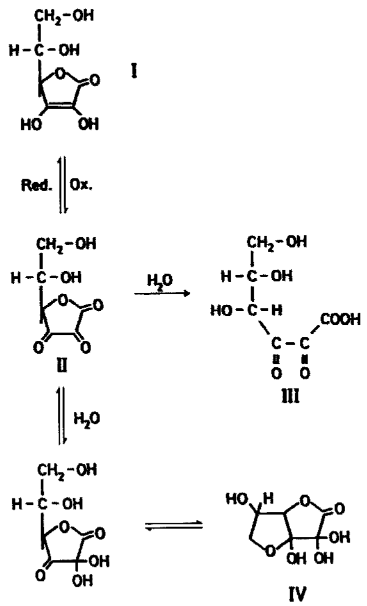
يصنع فيتامين C كيميائياً، إلا أن تصنيعه بالأحياء الدقيقة المعدّلة جينياً (GMO فيتامين C) هو ذو تكلفة فعلية أقل، لذلك يصنع الجزء الأكبر منه في هذه الوسائل.

الجدول 9.6: تأثير pH على الامتصاص الأعظمي في المجال فوق البنفسجي لحمض اسكوربيك

pH	λ max (nm)
2	244
6 – 10	266
> 10	294

3.9.3.6 الثبات، التدرك Stability, Degradation

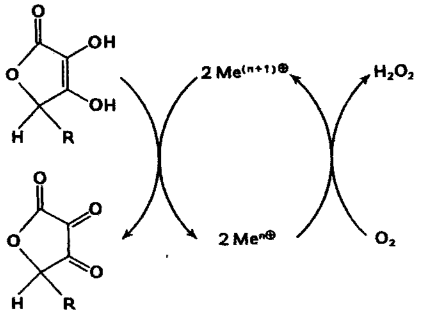
يملك حمض اسكوربيك (I) مجموعة هيدرةكسيل حمضية ($Pk_1 = 4.04$، $Pk_2 = 11.4$ بالدرجة 25°م).ويعتمد طيف امتصاصه في الأشعة فوق البنفسجية على قيم pH (الجدول 9.6). يتأكسد حمض اسكوربيك مباشرة وبصورة عكوسة إلى حمض ديهايدرواسكوربيك (II)، الذي يوجد في الوسط المائي على هيئة هيمي كيتال مائي (IV). إن النشاط البيولوجي للمركب (II) أضعف من (I)، لأن تركيز II في البلاسما والنسج أقل بوضوح بعد إعطاء كميات متساوية من I وII. ويفقد النشاط كاملاً عندما تفتح حلقة اللاكتون لحمض ديهايدرواسكوربيك بصورة غير عكوسة، حيث يتحول II إلى 3,2-حمض ديكيتو غولونيك (III) (قارن المعادلة 18.6).



(18.6)

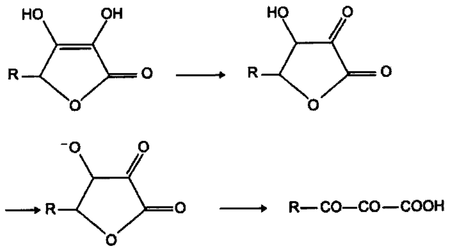
يعتمد أكسدة حمض اسكوربيك إلى حمض ديهايدرواسكوربيك ومنتجات التدرك الأخرى على عدد من المتثابتات، مثل ضغط الأكسجين الجزئي، pH، درجة الحرارة، وجود أيونات المعادن الثقيلة، وكلها ذات أهمية كبيرة. وتستمر التدركات التـــي تحفزها المعادن بسرعة أكبر من الأكسدة التلقائية الأنية، حيث تُحدث أثار من ايونات المعادن الثقيلة وبخاصة Cu^{+2} وFe^{+3} فقداً كبيراً.

يوضح التفاعل 19.6 ترسيمياً مبادئ التحفيز بالمعادن (Me = أيون معدنـــي)



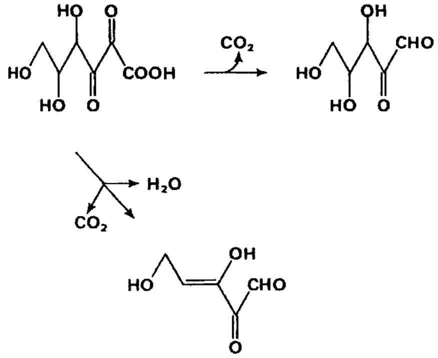
(19.6)

إن سرعة تدرك فيتامين C في ظروف لا هوائية، تصل أقصاها في pH 4 وأدناها في pH 2. وهي أقل في الأساس من تلك الأكسدة غير المحفزة، ويحتمل أن تستمر عبر الشكل الكيتونـــي للأسكوربات، بعدها عبر كيتو أنيون إلى حمض دايكيتو غولونيك:



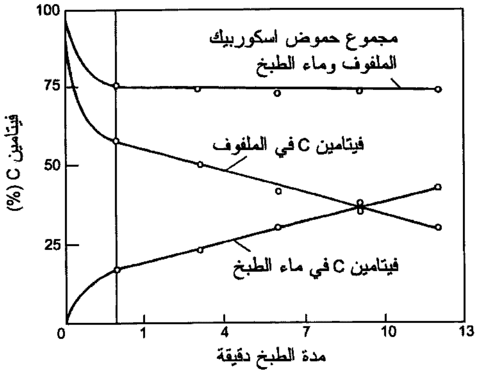
(20.6)

يتفكك حمض دايكيتوغولونيك إلى منتجات، كزيلوزون و4-ديوكسي بنتوزون (المعادلة 21.6)، تتحول إلى أثيل غلايوكسال وريدوكتونات مختلفة (قارن 1.3.4.2.4)، وفورفورال، وحمض فوران كربوكسيليك.

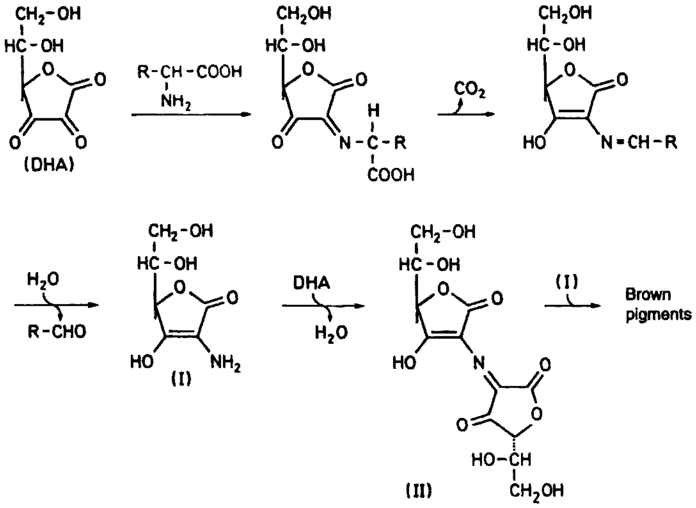


(21.6)

وبوجود الحموض الأمينية يطرأ على حمض اسكوربيك وحمض ديهايدرواسكوربيك ومنتجات تدركها تغيرات عبر دخولها في تفاعلات اسمرار من نمط تفاعل *Maillard* (قارن 4.4.2.4).



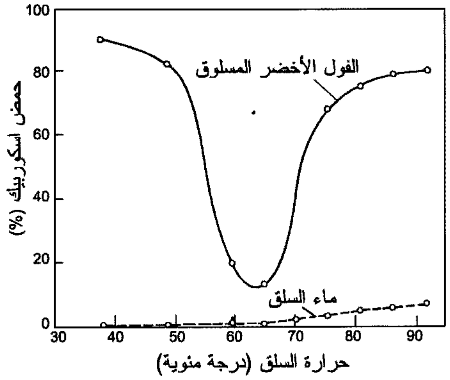
الشكل 3.6: فقد حمض اسكوربيك نتيجة لطبخ الملفوف (بحسب *Plank*، 1966)



(22.6)

ومثال ذلك تفاعل حمض ديهايدرواسكوربيك مع مركبات الأمينو لإعطاء صبغات، التـــي تسبب اسمراراً غير مرغوب في

عصائر الحمضيات والفواكة المجففة. ومن المركبات الوسطى التي ميزت حمض سكورباميك (I في المعادلة 22.6) الذي ينتج بتدرك *Strecker* مع الحمض الأميني، ومع الصبغة الحمراء (II). يوجد ثروة من البيانات عن فقد حمض اسكوربيك خلال حفظ وتخزين وتصنيع الأغذية، يعطي الجدول 1.6 مع 2.6، والشكل 3.6 مع 4.6 بعض الأمثلة. يغلب استعمال تدرك فيتامين C كدليل عام على التغيرات الحادثة في الغذاء.



الشكل 4.6: فقد حمض اسكوربيك في الفاصوليا الخضراء مقابل درجة حرارة السلق. (بحسب *Plank*، 1966)

4.6 المراجع

Bässler, K.H.: On the problematic nature of vitamin E requirements: net vitamin E.Z. Ernährungswiss. *30*, 174 (1991)

Bässler, K.H., Lang, K.: Vitamine. Dr. Dietrich Steinkopff Verlag: Darmstadt. 1975

Booth, S.L., Mayer, J.: A hydrogenated form of vitamin K in food supply. Inform *11*, 258 (2000)

Counsell, J.N., Hornig, D.H. (Eds.): Vitamin C (Ascorbic Acid). Applied Science Publ.: London 1981

Deutsche Gesellschaft für Ernährung: Referenzwerte für die Nährstoffzufuhr. 1. Aufl. Umschau Braus Verlagsgesellschaft, Frankfurt a.M., 2000

Farrer, K.T.H.: The thermal destruction of vitamin B_1 in foods. Adv. Food Res. *6*, 257 (1955)

Gregory, J.F., Quinlivan, E.P., Davis, S.R.: Integrating the issues of folate bioavailability, intake and metabolism in the era of fortification. Trends Food Sci. Technol. *16*, 229 (2005)

Isler, O., Brubacher, G.: Vitamine I. Fettlösliche Vitamine. Georg Thieme Verlag: Stuttgart. 1982

Isler, O., Brubacher, G., Ghisla, S., Kräutler, B.: Vitamine II. Wasserlösliche Vitamine. Georg Thieme Verlag: Stuttgart, 1988

Körner, W.F., Völlm, J.: Vitamine. In: Klinische Pharmakologie und Pharmakotherapie. 3. Aufl. (Eds.: Kuemmerle, H.P., Garrett, E.R., Spitzy, K.H.), p. 361, Urban u. Schwarzenberg: München. 1976

Labuza, T.P., Riboh, D.: Theory and application of *Arrhenius* kinetics to the prediction of nutrient losses in foods. Food Technol. *36* (10), 66 (1982)

Liao, M.-L., Seib, P.A.: Chemistry of L-ascorbic acid related to foods. Food Chem. *30*, 289 (1988)

Lund, D.B.: Effect of commercial processing on nutrients. Food Technol. *33* (2), 28 (1979)

Machlin, L.J. (Ed.): Handbook of Vitamins. Marcel Dekker: New York. 1984

Ogiri, Y., Sun, F., Hayami, S., Fujimura, A., Yamamoto, K.; Yaita, M., Kojo, S.: The low vitamin C activity of orally administered L-dehydroascorbic acid. J. Agric. Food Chem. *50*, 227 (2002)

Plank, R.: Handbuch der Kältetechnik. Bd. XIV, p. 475, Springer-Verlag: Berlin. 1966

Rehner, G., Daniel, H.: Biochemie der Ernährung. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, 1999

Reiff, F., Paust, J., Meier, W., Fürst, A., Ernst, H.G., Kuhn, W., Härtner, H., Florent, J., Suter, C., Pollak, P.: Vitamine. Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4th edn. Vol. 23, p. 621, Verlag Chemie: Weinheim. 1983

Rychlik, M.: Quantification of free and bound pantothenic acid in foods and blood plasma by stable isotope dilution assay. J. Agric. Food Chem. *48*, 1175 (2000)

Seib, P.A., Tolbert, B.M. (Eds.): Ascorbic acid: Chemistry, metabolism, and uses. Advances in Chemistry Series 200, American Chemical Society: Washington, D.C. 1982

7. المعادن Minerals

1.7 مقدمة Foreword

المعادن هي المكونات الموجودة في الرماد المتبقي بعد حرق النسج الحيوانية والنباتية. تقسم المعادن إلى:

- العناصر الرئيسية.
- العناصر النادرة.
- العناصر فائقة الندرة.

العناصر الرئيسية (Na، K، Ca، Mg، Cl، P) ضرورية للإنسان بكميات أعلى من 50 ملغ/يوم. ويدخل الكبريت في هذه الفئة، ولن يناقش هنا لأن احتياجاته تستوفى من مدخول الحموض الأمينية التـــي تحوي كبريت. العناصر النادرة (Fe، I، F، Zn، Se، Cu، Mn، Cr، Mo، Co، Ni) ضرورية للإنسان بكميات أقل من 50 ملغ/يوم، وقد وضحت وظائفها البيوكيميائية. أما العناصر فائقة الندرة (Al، As، Ba، Bi، B، Br، Cd، Cs، Ge، Hg، Li، Pb، Rb، Sb، Si، Sm، Sn، Sr، Tl، Ti، W) فهي عناصر اختبرت ضرورتها في حيوانات التجربة لعدة أجيال وقد وجدت علائم على حدوث عوز تحت ظروف قصوى. فإذا كان من الممكن تحري وظيفة بيوكيمائية في نسيج أو عضو حي، لعنصر من العناصر السابقة، يوضع هذا العنصر ضمن العناصر النادرة.

الجدول 1.7: العناصر الرئيسية في جسم الإنسان

العنصر	المحتوى (غ/كغ)
كالسيوم	20-10
فوسفور	12-6
بوتاسيوم	2.5-2
صوديوم	1.5-2
كلور	1.2-1
مغنـــزيوم	0.5-0.4

تملك العناصر الرئيسية والعناصر النادرة وظائف شديدة الاختلاف، فهي كهرليتات ومكونات إنزيمات (قارن 3.3.2) وكتل بناء في العظام والأسنان. يلخص (الجدول 1.7) محتوى جسم الإنسان من العناصر الرئيسية. وفي (الجدول 2.7) محتوى الصوديوم، وبوتاسيوم، وحديد، وفوسفور في بعض الأغذية. إلا أن محتوى مادة غذائية خام من العناصر يتموّج بشدة ويعتمد على العوامل الوراثية والمناخية، الممارسات الزراعية، وتركيب التربة، ودرجة ونضج المحصول، مع عوامل أخرى. وهذا ينطبق على العناصر الرئيسية والنادرة. كما يطرأ أيضاً تغيرات على محتوى المعادن عند تصنيع المواد الخام، أي في المعالجة الحرارية وعمليات الفصل، لذلك يوضح (الجدول 3.7). بيانات عن فقد المعادن في تصنيع الأغذية. لا يعتمد الإمداد بالمعادن فقط على ما يدخل الجسم عن طريق الغذاء ولكن يعتمد أولياً على التوافر البيولوجي الذي يتعلق بدوره بتركيب الأغذية. وهكذا تحدد الرودكس وقيم pH حالة التكافؤ والذوبانية وبالتالي الامتصاص. تقوم سلاسل من مكونات الأغذية كالبروتينات والببتيدات والحموض الأمينية وعديدات السكريد والسكر وليكنين، فايتين والحموض العضوية، بربط المعادن وتعزيز أو تثبيط امتصاصها.

إن أهمية المعادن كأحد مكونات الأغذية لا يعتمد فقط على أدوارها الغذائية أو الفيزيولوجية، وإنما يمتد ليساهم في نكهة الغذاء وتنشيط أو تثبيط تفاعلات المحفزة بالإنزيمات، ويؤثر في قوام الأغذية.

الجدول 2.7: محتوى المعادن (P, Fe, Ca, K, Na) لبعض الأغذية

المنتج الغذائي	Na	K	Ca	Fe	P
منتجات الحليب والألبان					
حليب البقر					
خام، عالي الجودة	48	157	120	0.046	92
حليب الإنسان	16	53	31	0.06	15
الزبدة	5	16	13	0.02-0.2	21
الجبن					
امينتال (45% دهن)	275	95	1020	0.35	636
كاميمبرت (60% دهن)	709	95	90	0.13	310
كاميمبرت (30% دهن)	669	120	600	0.17	385
البيض					
صفار بيض الدجاج	51	138	140	7.2	590
بياض بيض الدجاج	170	154	11	0.2	21
اللحم ومنتجاته					
بقر، أحمر، كامل الذبيحة	66	342	5.7	2.6	190
خنزير، أحمر، كامل الذبيحة	69	397	5	1.0	192
كبد عجل	87	316	8.7	7.9	306
كبد خنزير	77	363	7.6	18	407
كبد فروج	68	218	18	7.4	240
كلية خنزير	173	242	7	7.3	260
نقانق دم	680	38	6.5	6.4	22
السمك ومنتجاته					
الرنكه	117	360	34	1.1	250
الانقليس	65	259	17	0.9	334
الحبوب ومنتجاتها					
قمح، كامل الحبة	7.8	381	33	3.3	341
دقيق القمح، نوع 550	2.0	146	15	1.0	108
دقيق القمح، نوع 1050	3.0	203	24	2.2	208
جنين القمح	5	993	49	8.5	1100
شليم، كامل الحبة	3.8	530	37	2.8	337
دقيق شليم، نوع 997	1	285	25	1.9	189
الذرة، كامل الحبة	6	294	8	1.5	213
حبوب الإفطار					
رقائق حبوب الذرة	915	120	13	2.0	59
رقائق شوفان	6.8	374	48	5.4	415
رز، غير مقشور	10	238	16	3.2	282
رز، مقشور	3.9	103	6	0.8	114
الخضار					
قرة العين	12	276	180	3.1	64
فطر زراعي	8	390	11	1.26	123
هندباء برية	4.4	192	26	0.74	26
هندباء	43	346	54	1.4	54

الجدول 2.7: تتمة

المنتج الغذائي	Na	K	Ca	Fe	P
بازلاء خضراء	2	274	24	1.7	113
خس	4	421	35	2.0	49
سلق	35	451	212	1.9	87
بطاطا	3.2	418	6.4	0.43	50
كرنب أبو ساق	20	322	68	0.48	50
خس رأس	7.5	179	22	0.34	23
عدس، جاف	6.6	837	65	8.0	412
جزر	60	321	37	0.39	35
ملفوف بروكسل	7	451	31	1.1	84
سبانخ	65	554	117	3.8	46
فطر مأكول	6	341	4.2	1.0	85
الخضار					
البندورة	3.3	242	9.4	0.3	22
الملفوف الأبيض	13	255	46	0.4	36
الفواكه					
تفاح	1.2	122	5.8	0.25	12
برتقال	1.4	165	42	0.19	23
مشمش	2	278	16	0.65	21
فريز	1.4	161	21	0.64	29
كريب فروت	1.1	148	24	0.17	17
ورد بري	24	291	257	0.52	258
الكشمش الأحمر	1.4	257	29	0.91	27
الكشمش الأسود	1.5	310	46	1.29	40
كرز حامض	2	114	8	0.6	19
خوخ	1.7	177	8.3	0.26	18
نبق بحري	3.5	133	42	0.44	9
خميرة					
خميرة خباز، قوالب	34	649	28	3.5	473
خميرة خباز، مجففة	77	1410	50	17.6	1900

a. الأرقام هي متوسطات ملغ/100 غ مادة مأكولة

الجدول 3.7: فقد المعادن في تصنيع الأغذية

المادة الأولية	المنتج	الفقد (%) Cr	Mn	Fe	Co	Cu	Zn	Se
السبانخ	معلب		87		71		40	
الفول	معلب						60	
البندورة	معلب						83	
الجزر	معلب				70			
شوندر أحمر	معلب				67			
فاصولياء خضراء	معلب				89			
قمح	دقيق	–	89	76	68	68	78	16
رز	مقشور	75	26			45	75	

2.7 العناصر الرئيسية Main Elements

1.2.7 الصوديوم Sodium

يبلغ محتوى الجسم من الصوديوم 1.4 غ/كغ. والصوديوم موجود كمكون خارج الخلايا ويحافظ على الضغط الأسموزي للسائل خارج الخلايا. ومن وظائفه أيضاً تنشيطه بعض الإنزيمات، مثل الأميلاز. يمتص الصوديوم بسرعة، فيبدأ بعد 3-6 دقائق من تناوله ويكتمل في خلال 3 ساعات. متوسط المدخول اليومي للإناث 2.5 غرام وللرجل 3.3 غرام، ومتوسط احتياجات البالغ تتراوح بين 1.3-1.6 غ/يوم (ويعادل 3.3-4.0غ/يوم NaCl). يؤدي المدخول القليل جداً أو الكثير جداً إلى اضطرابات خطيرة. ومن وجهة نظر غذائية فإن المدخول المفرط للصوديوم هو الذي يعطي له أهمية لأنه يؤدي إلى فرط الضغط. يمكن تحصيل المدخول المنخفض من الصوديوم بتناول غذاء لم يضف إليه الملح أو استعمال ملح غذائي (بدائل ملح الطعام، قارن 5.2.22). يُعطى الجدول 2.7 قيم لمحتوى الصوديوم في بعض الأغذية.

2.2.7 البوتاسيوم Potassium

يبلغ تركيز البوتاسيوم في الجسم 2غ/كغ. وهو أكثر الكاتيونات وجوداً في سائل داخل الخلايا، عندما يكون بتركيز 140ملي مول/ل. يتوضع معظم البوتاسيوم داخل الخلايا، ويقوم بتنظيم الضغط الاسموزي داخل الخلية، ويدخل بالنقل عبر غشاء الخلية ويقوم في تنشيط عدد من إنزيمات مسار التحلل السكريات وإنزيمات التنفس. يبلغ مدخول البوتاسيوم من النظام الغذائي العادي 2-5.9غ/يوم. وتقدر الاحتياجات اليومية الدنيا 782 ملغ. يترافق عوز البوتاسيوم مع عدد من الأعراض وقد يكون نتيجة سوء تغذية أو استمرار استهلاك أغذية فيها نقص بوتاسيوم، مثل الخبز الأبيض والدهن والزيت. يلخص الجدول 2.7 محتوى البوتاسيوم في بعض الأغذية. من مصادره الوفيرة والهامة البطاطا والمولاس.

3.2.7 المغنزيوم Magnesium

يبلغ تركيز المغنـــزيوم في الجسم 250ملغ/كغ، والاحتياجات اليومية 300-400 ملغ. في النظام الغذائي الطبيعي يبلغ المدخول اليومي 300-500 ملغ. المغنـــزيوم عنصر داعم للحياة لأنه مكون ومنشط لعدد من الإنزيمات، وبخاصة تلك التـــي تترافق مع تحويل مركبات الفوسفات الغنية بالطاقة، ومثبت أغشية البلاسما، والأغشية ما بين الخلايا، والحموض النووية. ولذلك يسبب عوز المغنـــزيوم اضطرابات خطيرة لدوره الذي لا غنـــى عنه في استقلاب الجسم.

4.2.7 الكالسيوم Calcium

تبلغ كمية الكالسيوم الكلية في الجسم نحو 1500غ، ونظراً لكميته الكبيرة المنتشرة في جميع أرجاء الجسم يعد من أكثر المعادن أهمية، فهو وفير في الهيكل العظمي وبعض نسج الجسم الأخرى، والكالسيوم عنصر مغذي أساسي لأنه يدخل في تركيب النظام العضلي وينظم عمليات أساسية مثل تقلص العضلات (النظام التحركي وضربات القلب). وتخثر الدم، ونشاط خلايا الدماغ ونمو الخلية. يُسبب عوز الكالسيوم اضطرابات خطيرة. يوضح مدخول الكالسيوم المرغوب (غ/يوم) كالتالي: من الولادة حتـــى 6 أشهر (0.4)، من 6 إلى 12 شهراً (0.6)، من 1 إلى 5 سنوات (0.8)، من 6 إلى 10 سنوات (0.8-1.2)، من 11 إلى 24 سنة والمرأة الحامل (1.2-1.5)، من 25 إلى 65 سنة (1.0) وفوق 65 سنة (1.5). المصدر الرئيسي للكالسيوم هو الحليب ومنتجاته، ويأتـــي بعد ذلك بمسافة الخضار والفاكهة ومنتجات الحبوب واللحم والسمك والبيض. يعطي الجدول 2.7 بيانات على محتوى الكالسيوم لبعض الأغذية. نحتاج إلى أمداد كاف من فيتامين D لامتصاص الكالسيوم.

5.2.7 الكلوريد Chloride

يبلغ محتوى الكلوريد في نسج الإنسان 1.1 غ/كغ من وزن الجسم ويصل في البلاسما إلى 98-106 ملي مول/ل. الكلوريد ايون معاكس للصوديوم في السائل خارج الخلية وأيون ينضم مع أيونات الهيدروجين في العصير المعدي. يمتص الكلوريد بسرعة كما يطرح في البول. تماثل الحدود الدنيا لمدخول الكلوريد المبني على أساس مولي مع احتياجات الصوديوم.

6.2.7 الفوسفور Phosphorus

تبلغ كمية الفوسفور الكلية في الجسم نحو من 700غ، والاحتياجات اليومية حوالي 0.8-1.2 غ. يجب أن تكون نسبة Ca/P في الأغذية قريبة من 1. يلعب الفوسفور دوراً هاماً في الاستقلاب لأنه كعنصر غذائي أساسي يوجد على شكل فوسفات أما حرة أو مؤسترة أو بلا ماء. تنشطر الأشكال العضوية للفوسفور في الأغذية بإنزيم الفوسفتاز المعوي، لذلك يمتص الفوسفور وهو بشكل فوسفات لا عضوية. تمتص بولي فوسفات المستعملة كأحد الإضافات الغذائية بعد حلمهاتها إلى أورثو فوسفات، ومدى حدوث هذه الحلمهة يتأثر بدرجة تكاثف بولي فوسفات. يعطي الجدول 2.7 كمية الفوسفات في بعض الأغذية.

3.7 العناصر النادرة Trace Elements

1.3.7 ملاحظات عامة General Remarks

هناك 11 عنصراً نادراً في الهرمونات والفيتامينات والإنزيمات والبروتينات الأخرى التي لها دور بيولوجي واضح. لذا فإن عوزاً في العناصر النادر يؤدي إلى اضطرابات استقلابية تترافق مبدئياً مع غياب أو تناقص في النشاط الاستقلابي للإنزيمات.

الجدول 4.7: العناصر النادرة في جسم الإنسان ومدخولها اليومي[a]

العنصر	المحتوى (ملغ/كغ وزن الجسم)	المدخول الكافي[b] (ملغ/كغ)
Fe	60	15
F	37	3.8-2.9
Zn	33	15-10
Cu	1.0	1.5-1.0
Se	0.2	0.07-0.03
Mn	0.2	5-2
I	0.2	0.26-0.2
Ni	0.1	0.03-0.025
Mo	0.1	0.1-0.05
Cr	0.1	0.1-0.003
Co	0.02	0.1-0.002

[a] قيم متوسطة
[b] مقدرة للبالغ

2.3.7 العناصر النادرة الفردية Individual Trace Elements

1.2.3.7 الحديد Iron

يبلغ محتوى الجسم من الحديد 4-5غ، معظمه موجود في صبغات الهيموغلوبين (الدم) والميوغلوبين (نسج العضلات)، ويوجد أيضاً في عدد من الإنزيمات (بيروكسيداز، كالاتاز، هيدروكسيلاز، إنزيمات الفلافين)، وهذا ما يجعله مكوناً أساسياً للنظام الغذائي اليومي. تعتمد احتياجات الحديد على العمر والجنس، ولكنها تقع بين 1.5-2.2 ملغ/يوم. إلا أن إمدادات الغذاء

من الحديد يجب أن تكون في مجال 15 ملغ/يوم حتـــى تغطي الاحتياجات اليومية. هذا الاختلاف في المدخول يمكن أن يُفسر على أساس وجود اختلاف واسع في امتصاص مختلف أشكال الحديد الموجودة في الغذاء (مركبات الحديد العضوية مقارنة مع الأملاح البسيطة). إن أكثر المصادر فائدة هو حديد اللحم، حيث يصل امتصاصه إلى 20-30%، بينما الحديد في الكبد أقل امتصاصاً (6.3%) والسمك (5.9%)، أما حديد الحبوب والخضار والحليب فيمتص بمعدل قليل (1.0-1.5%). يُنقص البيض امتصاص الحديد وحمض اسكوربيك يزيده، والنخالة تعيق امتصاص الحديد لمحتواها العالي من الفايتات. والواضح أن امتصاص الحديد من الأغذية، في الأحياء السليمة، تنظمه احتياجات هذه الأحياء. وحتـــى يمكن توفير إمداد كاف من الحديد إلى الأفراد الذين يحتاجون كميات عالية (الأطفال، المرأة قبل اليأس، والحوامل والمرضعات) ينصح بتدعيم الحبوب (الدقيق، الخبز، الرز، منتجات الباستا) بالحديد حتـــى 55-130 ملغ/كغ. ودلت اختبارات تغذية واسعة تمت على الفروج والجرذان أن $FeSO_4$ هو أكثر أشكال الحديد ملاءمة، ويمتص بكفاية كافية الحديد الموجود في غلوكونات الحديد وفوسفات غلسيرول الحديدي. ينشأ من تدعم الأغذية بالحديد مشكلتين، الأولى زيادة احتمالية حدوث الأكسدة، وفي حالة دقيق القمح تراجع جودة خبيز دقيق القمح. ويمكن القول عامة إن الحديد عنصرٌ غير مرغوب فيه في تصنيع الأغذية، لأنه يحفز أكسدة الدهون والزيوت، ويزيد من عكارة النبيذ، ويؤدي وجوده كمكون في ماء الشرب إلى دعم نمو البكتريا التـــي تحتاج إلى الحديد. يعطي الجدول 2.7 محتوى مختلف الأغذية من الحديد.

2.2.3.7 النحاس Copper

يبلغ مقدار النحاس في الجسم 80-100 ملغ. وهو مكون لعدد من إنزيمات الأكسدة والأرجاع (سايتوكروم أوكسيداز، سوبر أوكسيد ديسموتاز، تايرونياز، يوريكاز، أمينو أوكسيداز). ينضم النحاس في البلاسما إلى سيرولوبلاسمين الذي يقوم بأكسدة Fe^{+2} إلى Fe^{+3}. وهذا التفاعل على جانب كبير من الأهمية لأن Fe^{+3} في الدم هو الذي ينقل ببروتين ترانس فيرين إلى برْكَة الحديد في الكبد. تبلغ احتياجات النحاس اليومية 1-1.5 ملغ ويوفره النظام الغذائي الطبيعي. النحاس كالحديد أقل رغبة في وجوده خلال تصنيع الأغذية والتخزين أيضاً لأنه يقوم بتحفيز تفاعلات عديدة غير مرغوبة. تحمل أيونات Cu^{+2} طعماً، وعتبتها تبلغ 2.4-3.8 ملغ/ل، وقد تم تعيينها باستعمال محلول مائي من $CuSO_4$ أو $CuCl_2$.

3.2.3.7 الزنك Zinc

تحوي نسج جسم الإنسان البالغ 2-4غ من الزنك. وتبلغ الاحتياجات اليومية منه 5-10 ملغ، ويوفرها النظام الغذائي الطبيعي (6-22 ملغ زنك/يوم). ويدخل الزنك مكوناً في عدد من الإنـــزيمات (كحول ديهايدروجيناز، لاكتات ديهايدروجيناز مالات ديهايدروجيناز، غلوتامات ديهايدروجيناز، كربوكسي بيتيداز A، B، كربونيك أنهيدريز). وهناك إنزيمات أخرى ينشطها الزنك وبعض أيونات المعادن ثنائية التكافؤ يُذكر منها: دايبيتيداز، فوسفتاز القلوية، ليسيتيناز، أينولاز. يسبب عوز الزنك في الحيوانات اضطرابات خطيرة، وفي الإنسان المدخول العالي من الزنك سام. وقد ورد حدوث تسمم بالزنك نتيجة لاستهلاك غذاء حامضي حفظ في أوعية معدنية مطلية بالزنك (مثل سلطة البطاطا من مطبخ جماعي).

4.2.3.7 المنغنيز Manganese

يحوي الجسم على ما مجموعة 10-40 ملغ من المنغنيز الكلي. تبلغ الاحتياجات اليومية 2-5 ملغ، وتغطي بالمدخول اليومي الطبيعي من الغذاء (2-48 ملغ منغنيز/يوم). المنغنيز هو المفعّل المعدنـــي لإنزيم بيروفات كربوكسيلاز، ويقوم أسوة مع بعض أيونات المعادن ثنائية التكافؤ بتنشيط إنزيمات متعددة، مثل أرجيناز، أمينو ببتيداز، فوسفتاز قلوية، ليسيتيناز، اينولاز. المنغنيز حتـــى لو وجد بكمية عالية نسبياً غير سام.

5.2.3.7 الكوبالت Cobalt

يبلغ مجموع الكوبالت في الجسم 1-2 ملغ. ومع اكتشاف أن فيتامين B_{12} يحوي كوبالت كذرة مركزية أُوكِّد على الأهمية الغذائية للكوبالت، وأعطى وضع عنصر أساسي. تتغطى احتياجاته بالتغذية الطبيعية.

6.2.3.7 الكروم Chromium

يختلف تماماً محتوى جسم الإنسان من عنصر الكروم ويعتمد على المنطقة، ومجاله 6-12 ملغ. كما يختلف مدخوله اليومي بشدة من 5 إلى 200 ميكروغرام. ويعد إمداد الجسم به دون المفضل. الكروم هام في استعمال الغلوكوز. لأنه ينشط إنزيم فوسفو غلوكوميوتاز ويزيد من نشاط الأنسولين، لذلك يسبب عوز الكروم نقصاً في تحمل الغلوكوز، وزيادة مخاطر أمراض القلب الوعائية. بُرهِن على أن الكروم وهو بشكل أيون كرومات أنه غير سام عند استعماله بمعدل 25 جزء بالمليون في تجربة تغذية طويلة المدى مع الجرذان.

7.2.3.7 السيلينيوم Selenium

يبلغ محتوى السيلينيوم في جسم الإنسان 10-15 ملغ، ومدخوله اليومي 0.05-0.1 ملغ. يعتمد وجود السيلينيوم على المنطقة، ويختلف بصورة عظيمة، بسبب اختلاف محتوى التربه منه. السيلينيوم مضاد أكسدة يمكنه تعزيز نشاط التوكوفيرولات. يحتوي إنزيم غلوتاتيون بيرأوكسيداز السيلينيوم، وحامياً الأغشية من التخرب بالأكسدة، ويحفز التفاعل التالي:

$$ROOH + 2GSH \rightarrow ROH + H_2O + GSSG \quad (1.7)$$

من المعروف تماماً من دراسات عديدة على تغذية الحيوانات ومن أمراض المواشي التـــي ترعى في مراعي ترب غنية بالسيلينيوم إن للسيلينيوم نشاطاً مسرطناً قوياً. يقدر المدخول الكافي للبالغ 30-70 ميكروغرام/يوم.

8.2.3.7 الموليبدينوم Molybdenum

يحوي البدن على 8-10 ملغ موليبدينوم، ويقارب المدخول اليومي من الغذاء 0.3 ملغ. وهو مكون لإنزيمي ألدهيد أوكسيداز وكسانتين أوكسيداز. ويحتوي إنزيم نترات رودكتاز البكتيري، الذي يدخل في إنضاج اللحوم وعمليات التحليل، على الموليبدينوم. إن المستوى المرتفع من المعدن سام، كما شوهد على المواشي التـــي ترعى ترب غنية بالسيلينيوم، يحتوي العشب من هذه الترب 20-100 ميكروغرام موليبدينوم/غ مادة جافة.

9.2.3.7 النيكل Nickel

النيكل منشط لعدد من الإنـــزيمات، مثل فوسفتاز القلوية، أوكسالوأسيتات ديكربوكسيلاز، ويمكن تنشيطها أيضاً بأيونات معادن ثنائية التكافؤ أخرى. يعزز النيكل نشاط الأنسولين. وقد تم معرفة الدور الأساسي للنيكل بإحداث مظاهر عوز في حيوانات التغذية من الدواجن والجرذان. وتتضمن هذه المظاهر تغيرات في ميتوكوندريا الكبد. المدخول اليومي من الغذاء 150-700 ميكروغرام. وقدرت الاحتياجات من النيكل 35-500 ميكروغرام/يوم.

10.2.3.7 الفلور Fluorine

يحتوي الجسم 2.6 غ فلور، ويلعب دوراً أساسياً كما بينت تجارب تغذية استخدم فيها الجرذان والفئران أن النظام الغذائي الذي يحتوي أقل من 2.5 ppm و0.1-0.3 ppm ، هو نظام فيه عوز، ويؤدي إلى اضطرابات في النمو والتكاثر. التأثير الإيجابـــي للفلور على تسوس الأسنان معروف تماماً. وإضافة الفلور إلى ماء الشرب بمعدل 0.5-1.5 ppm، على شكل NaF أو $(NH_4)_2SiF_6$ يؤدي إلى تثبيط نخر الأسنان. ويبدو أن فعله المفيد يعود إلى إعاقة ذوبانية طبقة ميناء الأسنان وتثبيط الإنزيمات المساهمة في

تطوير التسوس. يبدأ التأثير السمي للفلور في مستوى 2 ppm. ولذلك فإن التأثيرات المفيدة لفلورة ماء الشرب هي موضع نزاع من قبل البعض، وهو موضوع تغذية معدنية مفتوح للنقاش.

11.2.3.7 اليود Iodine

يحوي الجسم 10 ملغ يود ويرتبط الجزء الأكبر منه (70-80%) برابطة تشاركية مع الغدة الدرقية. يمتص يود الغذاء بصورة شاملة وسريعة على هيئة يوديد ويستعمل في الغدة الدرقية للاصطناع الحيوي لهرمون ثيروكسين (تترا أيودوتيرونين) وشكله الذي يحوي يوداً أقل وهو تراى أيودو تيرونين. ويتم أولاً في هذا الاصطناع أكسدة أيون اليوديد، بعدها يَوْدَدة ثمالة التايروزين في ثيروغلوبين، وبعدها يتم تكاثف ديأيدروتيروزين مع نفسه أو مع أحادي أيدو تيروزين لتشكيل تيروغلوبيولين - مرتبط بالتيروكسين أو ثلاثي أيدوتيرونين. يتحرر كلا الهرمونين الفعالين من تيروغلوبيولين بتأثير بروتيناز. ويتحرر أيضاً عدد من الببتيدات ليس لها نشاط. تبلغ احتياجات الإنسان من اليود 100-200 ميكروغرام/يوم، وتحتاج المرأة الحامل والمرضع 230 و260 ميكروغرام/يوم بالترتيب. يؤدي عوز اليود إلى تضخم الغدة الدرقية (عوز اليود المُحْدِث للدُرَاق). يوجد القليل من اليود في معظم الأغذية. ومن المصادر الجيدة الحليب، البيض، ويفوقها الأغذية البحرية. ولا يساهم ماء الشرب إلا بالقليل من إمداد اليود إلى الجسم. وفي المناطق التـي وجد فيها الدُراق، يحتوي الماء 0.1-2.0 ميكروغرام يود/ل، بينما يصل تركيزه في المناطق الخالية من الدراق 2-15 ميكروغرام يود/ل في ماء شرب. ولتجنب الأمراض المتسببة من انخفاض إمدادات اليود لجأت بعض البلدان في مناطق عوز اليود إلى إجراءات وقائية للتغلب على مظاهر العوز، تتضمن إضافة يودات البوتاسيوم إلى ملح الطعام، بمعدل 100 ميكروغرام يود إلى 1-10غ NaCl. الكميات المرتفعة من اليود سامة، وتؤدي مع الجرذان إلى اضطراب في التكاثر الطبيعي للحيوان والإرضاع، وفي الإنسان يمكن أن تتطور أمراض الغدة الدرقية.

3.3.7 العناصر فائقة الندرة Ultra-trace Elements

1.3.3.7 القصدير Tin

يوجد القصدير في جميع أعضاء جسم الإنسان. كشف أن للقصدير تأثيراً داعماً للنمو في الجرذان، لكنه محل نقاش. إن المستوى الطبيعي للقصدير في الأغذية منخفض جداً، لكنه يزداد عند تعليب الأغذية في علب مطلية بالقصدير. تذيب الأغذية شديدة الحموضة كميات سخية من القصدير. وهكذا نجد أن تركيز القصدير في عصير الأناناس أو الغريفون المنقول في علب مطلية بالقصدير من النوعية الرديئة بلغ 2غ/ل. يبلغ محتوى القصدير في الأغذية المعلبة بعلب مطلية بالقصدير لا يتجاوز 250 ملغ/كغ. لا يمتص القصدير في المركبات اللاعضوية إلا بنسب قليلة، ولهذا فسميته خفيفة. وبالمقارنة يمكن أن تكون مركبات القصدير العضوية شديدة السمية.

2.3.3.7 الألمنيوم Aluminum

يحتوي جسم الإنسان 50-150 ملغ ألمنيوم وقد وجدت مستويات أعلى في الأحياء المعمرة. يقدر متوسط المدخول اليومي للألمنيوم 2-10 ملغ. ويمتص بكمية مهمله من قبل الجهاز الهضمي المعوي. ويُزال الجزء الأكبر مع البراز. ويصل إطراح الألمنيوم في البول إلى أقل من 0.1 ملغ/يوم. ولا يفرز بالحليب. وبينت اختبارات تغذية الحيوانات بمستويات عالية من الألمنيوم ولعدة أجيال أنه غير سام. ويبدو أن هذا صحيح بالنسبة للإنسان. لذا فإن الرغبة في عدم استعمال الألمنيوم في أدوات الطبخ في تصنيع الأغذية ليس لها أساس. ورغم ذلك فإن بعض الدراسات الحديثة أظهرت أن تراكم الألمنيوم المرضي يمكن أن يسبب ضرراً مؤكداً لخلايا النظام العصبـي المركزي.

3.3.3.7 البورون Boron

يوجد البورون في الإنسان والحيوان في الأعضاء والنسج، بتراكيز مختلفة عن بعضها تماماً. ففي الإنسان وجد أعلى تركيز في القلب (28 ملغ/كغ)، يليه الأضلاع (2.3 ملغ/كغ)، الطحال (2.6 ملغ/كغ) الكبد (2.3 ملغ/كغ). ولا تحتوي العضلات إلا 0.1 ملغ/كغ. ويبدو أن البورون عنصر أساسي، فهو يدعم تشكيل العظام عبر تأثره مع الكالسيوم والمغنـــزيوم وفيتامين D. توجد دلالات أن البورون يتدخل في هدرلة الستيرويدات، أي في اصطناع β17-استراديول والتيستوستيرون. قدرت الاحتياجات اليومية 1-2 ملغ. الأغذية الآتية غنية بالبورون التفاح (40). دقيق الصويا (28)، العنب (27)، البندورة (27)، كرفس (25) بروكلي (22). ومن مصادره الهامة أيضاً الماء والنبيذ (8).

4.3.3.7 السيليكون Silicon

يمتص السيليكون بسرعة عندما يكون بشكل حمض سيليسيك ذواب. يبلغ محتوى الجسم من السيليكون تقريباً 1 غ. ومصدره الرئيسي منتجات الحبوب. يحرض السيليكون على النمو ولذلك له دور بيولوجي. تظهر سمية حمض سيليسيك عندما يصل تركيزه إلى 100≥ ملغ/كغ. مقدار المدخول اليومي من الغذاء 21-26 ملغ/يوم.

5.3.3.7 الزرنيخ Arsenic

تبين أن الزرنيخ عنصر نادر أساسي لنمو الفروج والجرذان والماعز. دوره في الاستقلاب غير مفهوم بعد. ولكن يبدو أنه يدخل ضمن استقلاب الميثيونين، ويمكن استبدال الكولين بأرسينوكولين في بعض وظائفه. ويحتمل أن تصل احتياجات الإنسان منه إلى 12-25 ميكروغرام/يوم. يبلغ المدخول عن طريق الغذاء 20-30 ميكروغرام/يوم. ومصدره الرئيسي السمك.

4.7 المعادن وتصنيع الأغذية Minerals in Food Rrocessing

إن مساهمة المعادن في القيمة الغذائية والفيزيولوجية وفي الحالة الفيزيائية للأغذية قد تمت تغطيتها في مقدمة هذا الفصل وفي كل عنصر وحده.

ولكن توجد أيونات معدنية، تأتـــي من الغذاء نفسه أو تكتسب خلال تصنيع الأغذية وتخزينها وتعرقل جودة الأغذية والمظهر المرئي لها. فقد تسبب تلونات معيبة لمنتجات الفاكهة والخضار (قارن 8.5.2.1.18) وتوجد تفاعلات تحفزها المعادن مسؤولة عن فقد مغذيات أساسية، مثل أكسدة حمض اسكوربيك (قارن 3.9.3.6) وتعد مسؤولة عن عيوب الطعم أو النكهة غير المرغوبة، كنتيجة لأكسدة الدهون (6.1.2.7.3). ولذلك فإن إزالة كثير من أيونات المعادن بإضافة عوامل خالبة (قارن 14.8) أو وسائل أخرى هو هدف هام في تصنيع الأغذية.

5.7 المراجع

Bohl, C.H., Volpe, S.L.: Magnesium and exercise. Crit. Rev. Food Sci. Nutr. *42*, 533 (2002)

Deutsche Gesellschaft für Ernährung (DGE): Referenzwerte für die Nährstoffzufuhr. 1. Auflage. Umschau Braus Verlagsgesellschaft, Frankfurt a.M., 2000

Devirian, T.A., Volpe, S.L.: The physiological effects of dietary boron. Crit. Rev. Food Sci. Nutr. *43*, 219 (2003)

Lang, K.: Biochemie der Ernährung, 4. Aufl., Dr. Dietrich Steinkopff Verlag: Darmstadt. 1979

Pfannhauser, W.: Essentielle Spurenelemente in der Nahrung. Springer Verlag: Berlin, 1988

Smith, K.T.: Trace Minerals in Foods. Marcel Dekker: New York, 1988

Wolfram, G., Kirchgeßner, M. (Eds.): Spurenelemente und Ernährung. Wissenschaftl. Verlagsgesellschaft: Stuttgart, 1990

8. المضافات الغذائية Food Additives

1.8 مقدمة Foreword

المضاف الغذائي مادة، أو مزيج من مواد، تضاف إلى الغذاء، إما في إنتاجه أو تصنيعه أو تعبئته أو تخزينه، ولكنها ليست مادة أولية رئيسية. يبقى المضاف الغذائي عامة ومنتجات تدركه في الأغذية، أو في بعض الحالات قد تزال خلال التصنيع. والأمثلة الآتية تلخص وتدعم استعمال المضافات لتحسين:

- *القيمة التغذوية للأغذية Nutritive Value of Food*

تستعمل مضافات مثل الفيتامينات والأملاح والحموض الأمينية ومشتقاتها لرفع القيمة التغذوية للأغذية. وقد يحتاج نظام غذائي استعمال عوامل تثخين، عوامل استحلاب، محليات... الخ.

- *القيمة الحسية للأغذية Sensory Value of Food*

قد تتناقص القيم الحسية للأغذية كاللون والرائحة والطعم والقوام أو البنية خلال عمليات تصنيع الأغذية والتخزين، ويصلح هذا الخلل ويعدّل بإضافة ملونات ومركبات نكهة أو معززات نكهة. فمثلاً يتم كبت النكهة المنفرة الآتية من أكسدة الدهون أو الزيوت بإضافة مضادات الأكسدة. ويمكن تثبيت قوام الغذاء بإضافة أملاح معدنية أو عديد سكريد أو بوسائل أخرى غير ذلك كثيرة.

- *مدة تخزين الغذاء Shelf Life of Food*

أدت الأنماط الحديثة لإنتاج الغذاء وتوزيعها إلى زيادة الطلب لإطالة العمر التخزيني، ويحتاج وضع إمداد الغذاء في العالم إلى حفظ الأغذية وتجنب فسادها، قدر ما نستطيع. وزيادة العمر التخزيني تتطلب الحماية من الفساد المتسبب من الأحياء الدقيقة باستعمال مضافات من مضادات الميكروبات واستعمال عوامل فعالة تكبت وتؤخر التغيرات الكيميائية والفيزيائية غير المرغوبة في الأغذية، ويتم ذلك بتثبيت pH بإضافة مضافات واقية للحموضة أو تثبيت القوام بإضافة عوامل تثخين أو عوامل تهليم وهي من عديد السكريد.

- *القيمة العملية Practical Value*

يفرض الاتجاه السائد الآن نحو استعمال الأغذية سهلة وسريعة التحضير (الأغذية المريحة) ضرورة زيادة استعمال مضافات الغذاء.

ويجب أن يفهم بوضوح أن مضافات الأغذية ونواتج تدركها يجب أن تكون غير سامة في المستويات الموصى باستعمالها. ويجب أن يطبق هذا بالتساوي على نوعي السمية الحادة والمزمنة، وبخاصة احتمالية كونها ذات تأثيرات مسرطنة، ماسخة (تسبب جنيناً مشوهاً) ومطفرة. ومن المعروف عامة أن المضافات لا تضاف إلى الأغذية إلا لتحقيق هدف تغذوي أو حسي للأغذية، أو لاستعمالها في تسهيل التصنيع أو التداول. ينظم استعمالات مضافات الأغذية في معظم الدول هيئات الغذاء والدواء أو الصحة والرفاه. والتعليمات التـي تحكم استعمال المضافات تختلف جزئياً من دولة إلى أخرى، ويُسعى إلى التنسيق بينها اعتماداً على أساس المعلومات السمية الحالية وعلى الاحتياجات الحديثة لتكنولوجيا الأغذية. وتُستعرضُ في الفقرات الآتية

أهم مجموعات المضافات، بدون الإشارة إلى المراجع القانونية أو التعريف بها. يحتوي (الجدول 1.8) تجميعاً للأهمية النسبية لمختلف مجموعات المضافات.

الجدول 1.8: استخدام مضافات الأغذية في الولايات المتحدة (1965، كنسبة مئوية من مجموع المضافات المستعملة)[a].

صنف المضاف	% من المجموع	صنف المضاف	% من المجموع
مركبات الرائحة	42.5	عوامل مخلبية	2.6
مواد رائحة الطبيعية	21	ملونات	2.1
المدعمات الغذائية	6.9	كيماويات حافظة	1.8
عوامل النشاط السطحي	5	مثبتات	1.8
مواد دارئه		مضادات أكسدة	1.7
حموض، قلويات	3.5	عوامل إنضاج وتبيض	1.4
		محليات	0.5
		مضافات أخرى	9.4

[a] استخدم في عام 1965 ما مجموعة 1696 مادة (≙ 100%).

2.8 الفيتامينات Vitamins

تُدعم كثير من منتجات الأغذية بالفيتامينات لتعديل ما يفقد خلال عمليات التصنيع أو لزيادة القيمة التغذوية. وهذا الإغناء هام بخاصة في عصائر الفاكهة، والخضار المعلبة، والدقيق والخبز، والحليب، والمارغرين، وفي تركيبة أغذية الأطفال. ويعطي (الجدول 2.8) نظرة مجملة على الإغناء بالفيتامينات للأغذية.

لبعض الفيتامينات فوائد أخرى عند إضافتها إلى الأغذية، منها حمض أسكوربيك، وهو محسن للعجين، ويلعب دوراً مشابهاً للتوكوفيرول كمضاد أكسدة، أشباه الكروتين والرايبوفلافين المستعملة كملونات، بينما يحسن النياسين من ثبات اللحم الطازج والمملح.

الجدول 2.8: أمثلة من تدعيم الأغذية بالفيتامينات

الفيتامينات	النواتج الغذائية
B_1	مسحوق الكاكاو ومنتجاته، المشروبات والمركزات، الحلوى ومنتجات المخابز
B_2	منتجات المخابز، المشروبات
B_6	منتجات المخابز والباستا
B_{12}	المشروبات... الخ
حمض بانتوثينيك	منتجات المخابز
حمض فوليك	الحبوب (قارن 2.7.3.6)
C	مشروبات الفاكهة، الحلوى، منتجات الألبان، الدقيق
A	مسحوق الحليب المقشود، حبوب الإفطار، مركزات المشروبات، مارغرين، منتجات المخابز... الخ
D	الحليب، منتجات الحليب... الخ
E	منتجات غذائية مختلفة، مثل المارغرين

3.8 الحموض الأمينية Amino Acids

لقد تم التداول مع إضافة الحموض الأمينية الأساسية ومشتقاتها وفائدتها في زيادة القيمة التغذوية للأغذية في الفقرات 5.2.1 و3.6.4.1.

4.8 المعادن Minerals

الأغذية عادة من المصادر الوفيرة بالمعادن. ويجري عادة تدعيم الأغذية بالحديد، لأنه غير متاح كاملاً، وبالكالسيوم، والمغنيزيوم، والنحاس والزنك. ومن الهام في المناطق التـــي تعانـــي من عوز في اليود تدعيم الملح باليود (قارن 4.2.22).

5.8 مواد الرائحة Aroma Substances

إن استعمال مواد الرائحة ذات المنشأ الطبيعي أو الصنعي له أهمية كبرى (قارن 1.8). وقد أشير بالتفصيل إلى مركبات الرائحة في الفصل الخامس وفي فقرات خاصة لبعض مجموعات الأغذية.

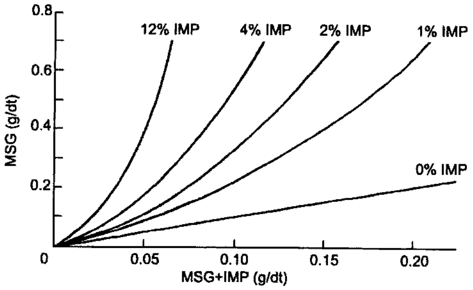
6.8 معززات النكهة Flavor Enhancers

هذه المعززات مركبات تزيد رائحة السلعة الغذائية، رغم أنها ليس لها بحد ذاتها طعم أو رائحة خاصة بها ضمن التركيز المستعمل منها. ويبدو أن تأثير هذه المعززات يظهر من خلال "الشعور" "بالحجم"، أو "القوام" أو "بالطزاجة للرائحة"، وبخاصة في الأغذية المعاملة حرارياً. ويظهر التعزيز كذلك من خلال زيادة سرعة استقبال الرائحة (معزز عامل الزمن).

1.6.8 غلوتامات أحادية الصوديوم Monosodium Glutamate (MSG)

عزل حمض غلوتاميك من قبل *Ritthausen* (2.2.2.1) وفي عام 1908 وجد *Ikeda* أن MSG هي المكون الفعّال النافع في أشنة *Laminaria japonica* المستعملة من زمن طويل في اليابان كمحسن لنكهة الحساء والأغذية المشابه. بلغ استهلاك العالم في عام 1978 من MSG 200,000 طن.

لا يمكن وصف طعم MSG من ضمن الطعوم المعروفة من حلو، ومالح، حامض، ومر. وإنما طعم خامس، أولي وطبيعي. وقد وضعت هذه الفرضية في أوائل عام 1908 من قبل البحاثة اليابانيين لشرح الطعم الخاص المسمي أومامي (*umami*)، والذي أوكد فيما بعد عندما ميز مستقبل للطعم لمادة MSG. أن الطعم السادس هو "دهنـــي" (قارن 1.3). وفي الواقع ومنذ فترة طويلة وجد أن MSG أحد أهم المواد الحاملة للطعم في اللحوم (قارن 9.12) والجبن المنضج (قارن 5.3.10)، لم تؤكد بعد التقارير التـــي أوردها الباحثون اليابانيون بأن ببتيدات الغلوتاميل، أي غلوتاميك – غلوتاميك، لها طعم يشبه MSG.



الشكل 1.8: النشاطات التآزرية لغلوتامات الصوديوم (MSG) وثنائي صوديوم أيونوسين أحادي فوسفات (IMP). تعطي المنحنيات تركيز MSG وتركيز MSG + IMP في الماء الذي برهن على أنهما متكافئان حسياً وفق اختبارات التذوق.

يتضخم طعم MSG بوجود بعض النيوكليوتيدات (الشكل 1.8). تزيد الغلوتامات من الاستقبال الحسي، وبخاصة في الرائحة التـــي تشبه اللحم، ولذلك يغلب إضافتها إلى منتجات اللحوم والأسماك المجمدة والمعلبة والمجففة. وعادة ما تضاف بتركيز بين 0.2-0.8%. ينعكس المدخول العالي من MSG في الأشخاص الذين يتصفون بأنهم مفرطو الحساسية باضطرابات

مؤقتة تسمى "تناذر المطاعم الصينية" مثل النُعاس، وجع الرأس، وجع المعدة، تصلب المفاصل. تزول هذه الأعراض بعد فترة قصيرة.

2.6.8 '5-نيوكليوتيدات 5′-Nucleotides

يمتلك ملح ثنائي الصوديوم لـــ IMP (′5-اينوسين أحادي الفوسفات) مع ملح ثنائي الصوديوم لـــ GMP (′5-غوانوسين أحادي فوسفات) خواصّ مشابهة لـــ MSG، وبمعدل أعلى 10-20 مرة. ولذلك فإن قوتها على تعزيز النكهة تظهر واضحة في جميع الأغذية (الحساء، والمرق، واللحم المعلب، وعصير البندورة) وبتركيز 50-500 ppm. بالإضافة إلى التأثير السابق المشابه لـــ MSG. وصِفَ للنيوكليوتيدات تأثيرات أخرى، منها تعطى انطباع حسي باللزوجة المرتفعة في الأغذية السائلة ويعبر عن هذا الشعور الحسي بتعابير "طبيعي"، "طازج"، "جسيم"، "حس الفم"، وهي تعابير أكثر ما تنطبق على الحساء. يتصف وجود MSG مع IMP أو GMP (الشكل 1.8) بتأثير معزز داعم للنكهة، فمزيج من MSG (59 ملي مول) وGMP (2.75 ملي مول) يمكن استعماله كبديل 1230 ملي مول MSG.

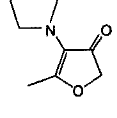
3.6.8 مالتول Maltol

المالتول (3-هيدروكسي-3-ميتيل-3-بيرون، قارن 2.1.3.5) له رائحة شديدة تشبه الكراميل، ودرجة انصهار 162-164°م. ويقوم بتعزيز استقبال الطعم الحلو للأغذية الغنية بالكربوهيدرات، مثل عصائر الفواكه، مربيات، هلام الفواكه، فإضافة 75 ppm مالتول يؤدي إلى تناقص في نسبة السكر تعادل 15%، مع المحافظة على شدة الحلاوة نفسها.

4.6.8 المركبات ذات التأثير البارد Compounds with a Cooling Effect

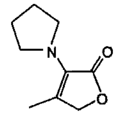
يحدث الشعور البارد في الفم بتأثير نوعين من المركبات، الدهون (قارن 2.2.2.3.14) التـــي تنصهر عند تناولها، ومركبات صغيرة الوزن الجزيئي قادرة على إثارة مستقبلات قادرة على استقبال الشعور البارد، ومنها المنتول المعروف جيداً (قارن 4.2.3.5)، وتبلغ عتبة تأثيره البارد 9 ميكرومول/كغ ماء، الذي يتناقص بمعدل 9.5 مرة إذا قارناه مع عتبة تمييز رائحة الميتانول في جزء الأنف الخلفي، وهذا إحدى المساوئ في التطبيقات الواسعة للميتانول.

لقد ميز في المولت المحمص الداكن مركبات α-كيتو اينأمين لها تأثير بارد، وهي من منتجات تفاعل *Maillard*. ويعد المركب 5-ميتيل-4-(1-بيروليدينيل)-3(3H)-فورانون (الصيغة 1.8) فعّال بشكل خاص في هذا التأثير، وتبلغ عتبة تأثيره البارد 13.5 ميكرومول/ل، وهذا يقارب تأثير الميتانول.



(1.8)

وبينت الدراسات التـــي جرت لربط العلاقة بين البنية والتأثير البارد أن استبدال مجموعة الميتيلين بأكسجين من الحلقة الخماسية أدى إلى رفع العتبة إلى 218 ميكرومول/ل، زيادة بمعدل 16 مرة، وعلى العكس أدى انزياح حلقة الأكسجين من الموقع 4 إلى 5 إلى مركب عديم الطعم شديد التأثير البارد من مركبات α-كيتو اينأمين (المعادلة 2.8) وله عتبة 0.24 ميكرمول/ل، وهي أقل 38 مرة من تلك العائدة إلى الميتانول.



(2.8)

7.8 بدائل السكر Sugar Substitutes

بدائل السكر هي تلك المركبات التـــي تستعمل كالسكريات (سكروز، غلوكوز) لإعطاء الطعم الحلو، ولا تحتاج لاستقلابها إلى الأنسولين. ومن بدائل السكر الهامة السكريات الكحولية، سوربيتول، كزليتول، مانيتول ولحد ما فركتوز (قارن 5.4.1.19 -7.4.1.19).

8.8 المحليات Sweeteners

المحليات هي مركبات طبيعية أو صناعية تعطي شعوراً حلواً ولا تملك قيمة تغذوية أو مهملة (المحليات غير التغذوية) قياساً على الحلاوة الشديدة التـــي تعطيها.

هناك اهتمام واسع بالمحليات الجديدة، سببه ارتفاع السمنة في البلدان الصناعية مما أوجد اتجاهاً في التغذية لتخفيف السعرات، بالإضافة إلى تزايد النقاش حول سلامة السكارين والسيكلامات، وهما المحليان اللذان سيطرا على سوق المحليات لزمن طويل. إن البحث عن محلٍ جديد معقدٌ لأن العلاقة بين البنية الكيميائية وإدراك الحلاوة لم تميز بشكل مرضٍ حتـــى الآن، بالإضافة إلى التأكد من سلامة المركب المناسب، مع توفر بعض المعايير منها كمثال الذوبانية الكافية والثبات في مجال واسع من pH ودرجة الحرارة، ولها طعم حلو نظيف بدون تأثيرات نكهة جانبية أو تالية ويعطي تأثيراً حلواً بكلفة تعادل سعر السكروز. هناك في الوقت الراهن بعض من المحليات الجديدة مطروحة في الأسواق منها ايسلفام وأسبارتام. وسوف تُناقش تطبيقات عدد من المركبات الأخرى.

تصف الفقرات الآتية عدداً من المحليات، بغض النظر عن كونها معتمدة، أو محظورة، أو أنها في موضع يمكن أن تدخل فيه إلى الأسواق في المستقبل.

1.8.8 الطعم الحلو: المتطلبات البنيوية Sweet Taste: Structural Requirements

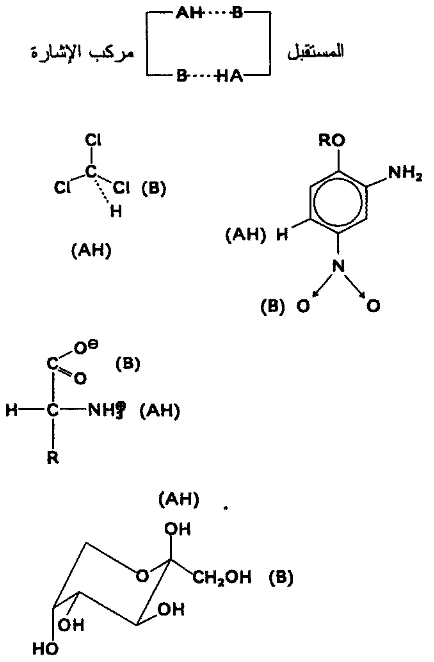
1.1.8.8 العلاقات البنيوية – الفعّالية في المركبات الحلوة Structure-Activity Relationships in Sweet Compounds

يظهر الطعم الحلو في مركبات مختلفة في بنياها الكيميائية. وقد عدّ كل من *Shallenberger* و*Acree*، أن على كل مركب حلو أن يضم نظام معطى/آخذ للبروتون نظام (AH_s/B_s)، ويوافق بعض المتطلبات الفراغية ويستطيع أن يتفاعل مع نظام مستقبل متمم (نظام AH_r/B_r)، باكتناف جسرين هيدروجين (الشكل 2.8). ويضم النموذج الموسع لـــ (*Kier*) تفاعلاً إضافياً كارهاً للماء، يتميز بوجود المجموعة X في موقع واضح من الجزيء (الشكل 3.8). أن الأمثلة الواردة في الشكلين 2.8 و3.8 تبين أن هذه النماذج قابلة للتطبيق على الكثير من المركبات الحلوة من فئات مختلفة تماماً من بعضها. وفي نموذج أخر مطور يستبدل النظام AH_s/B_s بنظام محب للنوى/محب للإلكترون (نظام n_s/e_s) مع وجود تماس كاره للماء واسع لأجل تموضع التماس مع مجموعة X.

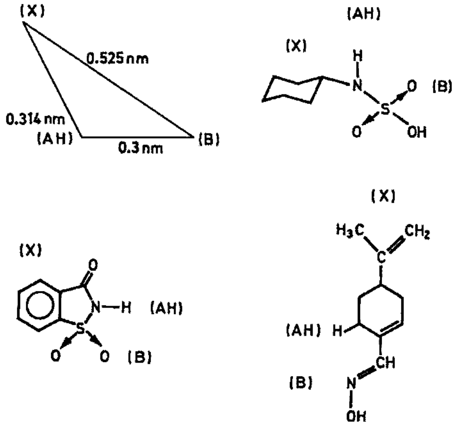
وهكذا يمكن رسم المستقبل للمركبات الحلوة على هيئة جيب يحوي المُتمم n_r/e_r.

وقد تبين مع العديد من المركبات أن زيادة الصفة الكاره للماء وخصائص ملء الفراغ للمجموعات الكارهة للماء، تؤدي إلى زيادة قوة الحلاوة، مارةً بقيمة أعظمية لتصل في النهاية إلى حد إما أن يختفي بعده الطعم الحلو أو يتغير إلى طعم مر.

لا يُقدمُ حتـــى نظام AH/B/X وفق *Nofre* و*Tinti*، شرحاً كافياً لتوضيح تأثير المحليات شديدة القطبية hyperpotent، مثل غوانيدين (قارن 2.12.8.8). واقترحا مستقبل حلاوة يستوعب الاختلافات الواسعة في البناء الكيميائي وقوة الحلاوة ويجعلها مفهومة.

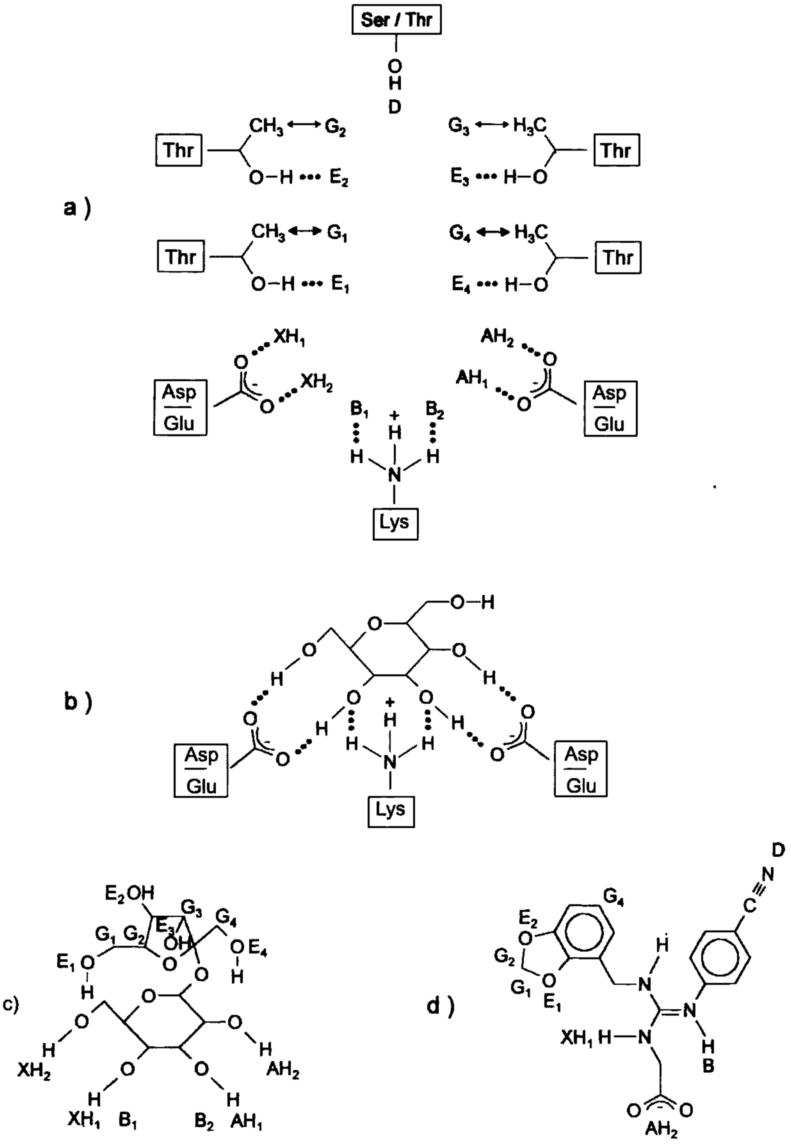


الشكل 2.8: نظم AH/B لمختلف المركبات الحلوة



الشكل 3.8: نظم AH/B/X لمختلف المركبات الحلوة

وقد افترضا وجود ثمانية حموض أمينية على الأقل تشكل مواقع التعرّف B، AH، XH، G1، G2، G3، G4 وD في مستقبل الحلاوة (الشكل a4.8). باستثناء الموقع D، تتفاعل مجموعتان وظيفيتان من ثمالة حمض أميني مع المادة الحلوة عبر جسري H والعلاقات الأيونية وقوى *van der Waals*، التي يتداخل فيها G1-G4 (الشكل a4.8). وتعود مجموعة OH للسيرين أو الثيريونين المجاورة لحلقة الفنيل في الفنيل ألانين إلى الموقع D. وحسب هذه النظرية، إن المواد ضعيفة قوة الحلاوة مثل الغلوكوز (الشكل b4.8) تتلامس مع ثمالتين أو ثلاثة من الحموض الأمينية. بينما نجد أن السكروز يتصل بسبعة مواقع وD ليس بينها (الشكل c4.8). تقبل مجموعة وظيفية مثل CN جسر H في الموقع D وتوجه نفسها فراغياً نحو المجموعات G1، G2، G4 من المستقبل وهي خصائص المحليات مفرطة القطبية، مثل لوكدونام (الشكل d4.8) وهو أكثر حلاوة 230,000 من السكروز.



الشكل 4.8: نموذج من مستقبل الحلاوة بحسب *Nofre* و*Tinti* (1996). **a**) احتمال تفاعل المادة الحلوة مع المستقبل. تفاعل المستقبل مع **b**) غلوكوز، **c**) سكروز، **d**) لوكدونام.

تقاس قوة الحلاوة لمركب رقمياً ويعبر عنها كما يلي:

- قيمة عتبة الكشف، c_{tsv}، وهي أخفض تركيز لمحلول مائي لا يزال يستقبل على أنه حلو.
- إن قوة الحلاوة النسبية للمادة X منسوبة للمادة المعيارية S تساوي حاصل قسمة التركيز c (وزن/وزن %، أو مول/ل) لمحاليل متساوية الحلاوة من S وX.

$$f(c_S) = \frac{C_S}{C_X} \quad \text{for} \rightarrow c_S \text{ isosweet } c_X \tag{3.8}$$

يستخدم عادة السكروز بتركيز 2.5 أو 10% كمادة معيارية ($f_{sac,g}$). إن قوة الحلاوة تعتمد على التركيز (قارن الشكل

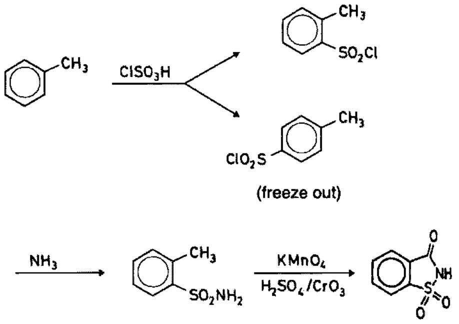
5.8) مما يجب دائماً استعمال محلول معياري معروف التركيز (($f(c_s)$). عندما يعبر عن قوة الحلاوة لمادة ما كتابع من الشكل 100 = (10) $f_{sac,g}$، فهذا يدل على المادة أكثر حلاوة بـــ 100 مرة من محلول 10% من السكروز، أو أن محلول 0.1% من هذه المادة متساوي الحلاوة مع محلول سكروز 10%.

2.1.8.8 التآزر Synergism

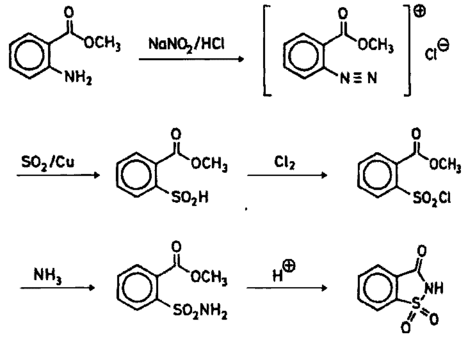
يحدث عند مزج مواد لاختبار الحلاوة حدوث تآزر يضخم الطعم الحلو، أي أن شدة الحلاوة أعلى من القيمة المحسوبة. ويعطي الشكل 6.8 مثالاً عن تضخيم الحلاوة في مزائج أيس سولفام – أسبارتام.

2.8.8 سكرين Saccharin

السكرين محلي هام ($f_{sac,g}$ (10) = 550)، ويغلب استعماله على شكل ملح صوديوم ذواب في الماء، لا حلاوة كبيرة له ($f_{sac,g}$ (10) = 450). عند استعماله في تركيز عالٍ يترك طعماً معدنياً خفيفاً إلى طعم مر بعد التذوق. وقيمة ADI، الجرعة اليومية المقبولة الحالية، هي 0-2.5 ملغ/كغ وزن الجسم. ويبدأ اصطناع السكرين بالتولوين (طريقة *Remsen/Fahlberg* المعادلة 4.8) أو يبدأ في بعض الأحيان بالأستر الميتلي لحمض أنترانيليك (طريقة *Maumee*، المعادلة 5.8).



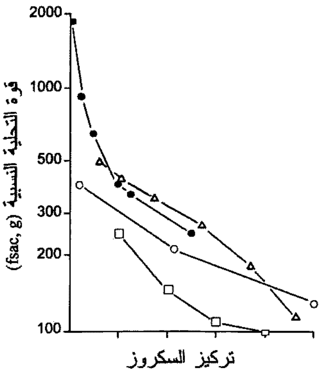
(4.8)



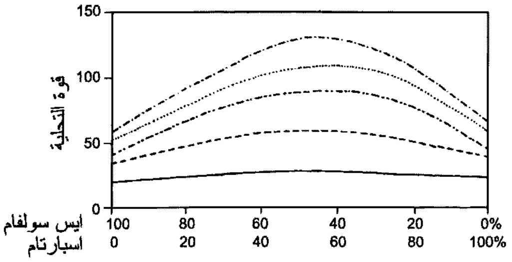
(5.8)

3.8.8 السيكلامات Cyclamate

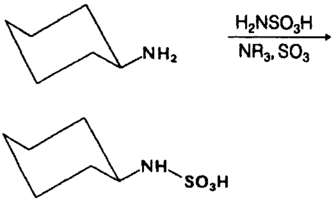
السيكلاماتُ مُحلٍ واسع الانتشار ويسوق على هيئة الملح الصودي أو الملح الكلسي لحمض سيكلوهكسان سلفاميك. وقوة حلاوته أقل من السكارين، وهي 35 = (10) $f_{sac,g}$. ولا يعطي طعماً مراً بعد التذوق. وعموماً فإن الطعم الحلو للسيكلامات ليس طيباً كما هو الحال مع السكارين. وتبلغ الجرعة اليومية المقبولة للحمض حالياً 0-11 ملغ/كغ وزن الجسم. يعتمد اصطناع المركب على سَلْفَنة سيكلوهكسيل أمين.



الشكل 5.8: قوة الحلاوة النسبية لبعض المحليات كتابع لتركيز السكروز
(● نيوهيسبيريدين ديهايدروشالكون، Δ سكرين، ○ اسبارتام، □ أسيسولفام k).



الشكل 6.8: شدة التآزر لحلاوة مزائج أسيسولفام – أسبارتام (بحسب *Rymon Lipinski*، 1994). الأحداث العمودي.
قوة الحلاوة مقارنة مع محلول السكروز (غ/ل). مزيج المحلي: (——) 100 ملغ/ل، (– – –) 200 ملغ/ل، (— — —) 300 ملغ/ل، (...) 400 ملغ/ل (–·–) 500 ملغ/ل.



(6.8)

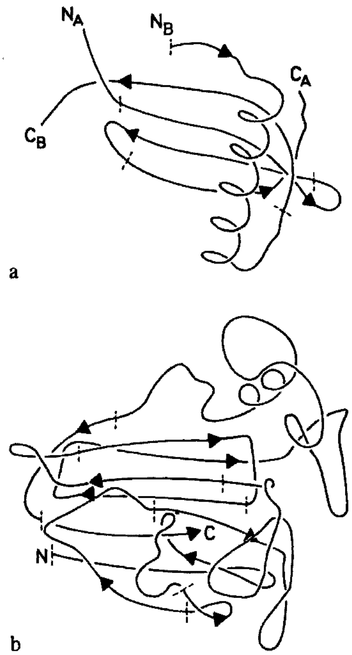
يرى الجدول 3.8 عدداً من المركبات المتماثلة، التـــي توضح أن شدة الحلاوة تعتمد على حجم حلقة سيكلو ألكيل، فكلما كبر حجم الحلقة زادت الحلاوة، أي انخفضت قيمة عتبة الحلاوة.

الجدول 3.8: قيم عتبة التذوق لبعض حموض سلفاميك الحلقية (أملاح الصوديوم).

R	c_{tsw} (mmol/l)	R	c_{tsw} (mmol/l)
Cyclobutyl	100	Cycloheptyl	0.5–0.7
Cyclopentyl	2–4	Cyclooctyl	0.5–0.8
Cyclohexyl	1–3		

4.8.8 مونيلين Monellin

يحتوي لب ثمرة *Dioscoreophyllum cumminsii* مونيلين، وهو بروتين حلو الطعم، وزنه جزيئي 11.5 kdal، ويتكون من سلسلتين من الببتيد، A وB، غير متصلين برابطة تشاركية، ويعطى الجدول 4.8 تتابع الحموض الأمينية فيهما.



الشكل 7.8: تمثيل ثنائي البعد للهيئة الفراغية لسلاسل ببتيد مونيللين، (a) وتوماتين (b). (β-البنية:→|، α-لولبية: ∂، β-دورة: ⊂، C,N أو N_A, N_B, C_A, C_B: النهايات N, C للسلاسل). (بحسب *Kim* وزملائه، 1991)

إنّ الهيئة الفراغية للمونيلين معروفة كما في (الشكل 7.8 والشكل 8.8). أعطت نتيجة التفاعلات مع مصل ضدي للتوماتين (قارن 5.8.8) أن التتابع Y(13)ASD في لفة β يعد موقع التماس مع مستقبل الحلاوة. وهذا يقابل التتابع Y(57)FD للتوماتين. لا تعطي السلسلتان المنفصلتان عن بعضها أي حلاوة، ولكن عندما تنضمان مع بعضهما، يعود الطعم الحلو تدريجياً، ولكنه لا يصل إلى شدة الحلاوة للبروتين الأصلي الخام. وهذا يقترح بقوة أن انفصال سلسلة الببتيد أدى إلى تغيرات غير عكوسة في الهيئة الفراغية. ورغم ذلك فإن ضم السلسلة المصنعة A والسلسلة β يعطي ناتجاً له نفس قوة الحلاوة التـــي يعطيها المونيلين الطبيعي. ازدادت الثباتية الحرارية لهذا البروتين عندما ارتبطت سلسلتا الببتيد برابطة تشاركية عبر ثمالتـــي الحمضين الأمينين A2 وB50 (قارن الشكل 9.8). ولتحقيق هذا الهدف استنسخ جين اصطناعي في *E.coli* والخميرة، وحصل على بروتين (I) حلو الطعم كما في المونيلين الطبيعي (II) وزيادة على ذلك فإن الطعم الحلو للبروتين (II) تلاشى تماماً بالتسخين في الدرجة 50°م في pH2. بينما حافظ البروتين (I) على كامل حلاوته، بدرجة حرارة الغرفة، وبعد تسخين إلى درجة 100°م.

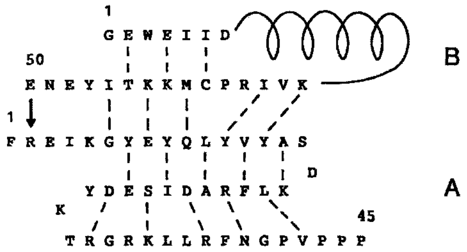
الجدول 4.8: تتابع الحموض الأمينية في السلسلة A وB للمونيلين. أن التتابع YASD الذي يرى *بالحرف الأسود*، يتوضع في الانعطاف β، والذي يعد جزءاً من البنية المسؤوله عن التفاعل العرضي للمونيلين مع الضد تجاه توماتين، كما أنه يقوم بالاتصال مع مستقبل الحلاوة (قارن الجدول 5.8 والجدولين 8.8.7.8).

						5					10					15					20
A-chain:	F[a]	R	E	I	K	G	Y	E	Y	Q	L	Y	V	**Y**	**A**	**S**	**D**	K	L	F	R
		A	D	I	S	E	D	Y	K	T	R	G	R	K	L	L	R	F	N	G	P
		V	P	P	P																
						5					10					15					20
B-chain	T[b]	G	E	W	E	I	I	D	I	G	P	F	T	Q	N	L	G	K	F	A	V
		D	E	E	N	K	I	G	Q	Y	G	R	L	T	F	N	K	V	I	R	P
		C	M	K	K	T	I	Y	E	N	E										

[a] تحوي أيضاً السلسلة A نحو 10% فينيل ألانين في النهاية-N (Ph2-A-chain) .

[b] تحوي أيضاً السلسلة B نحو 19% ثيريونين في النهاية-N مع غياب الغليسين في النهاية N في نحو 24% من السلسلة B.

الشكل 8.8: تمثيل مجسم للهيئة الفراغية لسلاسل الببتيد الخاصة بالمونيللين (الأعلى) والتوماتين (الأسفل) (تشير الخطوط الغليظة إلى موقع الببتيدات التـــي تتفاعل اعتراضياً مع الأضداد غير المتجانسة) (بحسب *Kim* وزملائه، 1991).



الشكل 9.8: مونيلين: رسم تمثيلي للسلسلة A والسلسلة B، موضحاً فيها الروابط الهيدرجينية ما بين وداخل الجزيء (—). تبين اتصال السلسلتين عبر رابطة ببتيدية (→) بين ثمالات الحمض الأمينـــي E (B50) وR (A2) باستعمال تقنيات هندسة الوراثة. (بحسب *Kim* وزملائه، 1991).

تبلغ قيمة عتبة هذا المحلي $f_{sac,g}$ = 3000، ولكنه نظراً لانخفاض ثباته، وبطء بعثه للطعم، وبطء تلاشي إدراك الطعم، لا يتوقع للمونيلين النجاح كمحلٍ تجاري.

5.8.8 توماتينات Thaumatins

تحوي ثمرة *Thaumatococcus daniellii* بروتينين طعمهما حلو، توماتين I وII، بحلاوة تبلغ 2000 ~ $f_{sac,g}$. ويوجد في الثمرة كمية قليلة من ثلاثة بروتينات حلوة الطعم (توماتين a، b وc). وقد تم توضيح تتابع كل الحموض الأمينية والهيئة الفراغية (الشكل 7.8 و8.8) للتوماتين I، وهو ببتيد يحتوي 207 ثمالات حمض أمينـــي (الجدول 5.8). أعطت نتائج التفاعل مع مصل ضدي للمونيلين (قارن 4.8.8) أن التتابع Y(57)FD في *اللفة β* يعد موقع التماس مع مستقبل الحلاوة، وهو يماثل التتابع Y(A13)ASD للمونيلين.

يضعف الطعم الحلو مع زيادة الأسيلة لمجموعات 11 ε-أمينو في البروتين، وتتلاشى الحلاوة مع إدخال أربع مجموعات أسيل. وبعكس تأثير الأسيلة على الحلاوة يمكن تعديل 7 مجموعات ε-أمينو بالمتيلة المرجعة باستعمال $HCHO/NaBH_4$ بدون حدوث انخفاض في شدة الحلاوة. ويبدو واضحاً أن نقطة التعادل الكهربائي للبروتين هامة لنشاطه. يستعمل التوماتين، الذي يعد سليماً

سمياً، في العلكة ومنتجات الألبان. ولقد لوحظت تأثيرات مؤازرة للتوماتين عند استعماله مع السكارين والأسيسولفام.

الجدول 5.8: تتابع الحموض الأمينية للتوماتين I (الروابط ثنائية الكبريت: 9–204، 55–66، 71–77، 121–193، 126–177، 134–145، 149–158، 159–164. أن التتابع YED *بالخط الأسود الداكن*، الموجود باللفة β، هو جزء من التتابع المسؤول عن التفاعل العرضي للتوماتين مع الضد تجاه مونيلين وعن الاتصال مع مستقبل الحلاوة (قارن الجدول 4.8 والشكل 7.8 والشكل 8.8).

	5	10	15	20	25	30	35	40
	A T F E I	V N R C S	Y T V W A	A A S K G	D A A L D	A G G R Q	L N S G E	S W T I N
41	V E P G T	N G G K I	W A R T D	C **Y F D D**	S G S G I	C K T G D	C G G L L	R C K R F
81	G R P P T	T L A E F	S L N Q Y	G K D Y I	D I S N I	K G F N V	P M N F S	P T T R G
121	C R G V R	C A A D I	V G Q C P	A K L K A	P G G G C	N D A C T	V F Q T S	E Y C C T
161	T G K C G	P T E Y S	R F F K R	L C P D A	F S Y V L	D K P T T	V T C P G	S S N Y R
201	V T F C P	T A						

6.8.8 كوركولين وميراكولين Curculin and Miraculin

إنّ كوركولين بروتين حلو الطعم، حلاوته ($f_{sac,g}$ (6.8) =550)، وتتابع حموضه الأمينية معروف (الجدول 6.8)، ويوجد في ثمرة *Curculigo latifolia*. يغيب الطعم الحلو الذي يُحرضه هذا البروتين بعد دقائق، ويظهر ثانية بالشدة ذاتها بالمضمضة بالماء. ومن المفروض أن أيونات Ca^{+2} مع أو بدون Mg^{+2} في اللعاب تكبت الطعم الحلو. وإن المضمضة بحمض سيتريك (0.02 مول/ل) تعزز بوضوح الطعم الحلو (970 = (12) $f_{sac,g}$). وهكذا يشبه كوركولين الميراكولين في عمله كمحوّر للطعم.

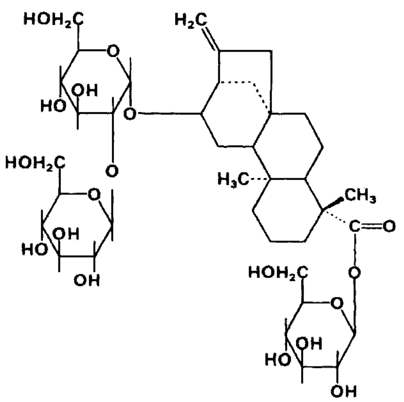
الجدول 6.8: تتابع الحموض الأمينية كوركولين (curculin)

	5	10	15	20	25	30	35	40
	D N V L L	S G Q T L	H A D H S	L Q A G A	Y T L T I	Q N N C N	L V K Y Q	N G R Q I
41	W A S N T	D R R G S	G C R L T	L L S D G	N L V I Y	D H N N N	D V N G S	A C C G D
81	A G K Y A	L V L Q K	D G R F V	I Y G P V	L W S L G	P N G C R	R V N G	

يوجد ميراكولين وهو بروتين سكري في ثمرة استوائية *Synsepalum dulcificum*، تعرف باسم توت المعجزة، وهو عديم المذاق، وله صفه إعطاء المذاق الحلو للمحاليل الحامضية، ولذلك يسمى محّور المذاق، فمحلول عصير الليمون يبدو حلواً عند مضمضة الفم أولاً بمحلول ميراكولين. يبلغ وزنه الجزيئي 42-44 kdal.

7.8.8 مستخلص جيمنيما سيلفيستر *Gymnema Silvestre*

يشبه مستخلص جيمنيما *سيلفيستر* محّور المذاق ميراكولين، وله خاصية حجب القدرة على استقبال المذاق الحلو لبضع ساعات وبدون التأثير استقبال في المذاقات الأخرى. ولا يعرف حتـــى الآن المادة الفعالة.



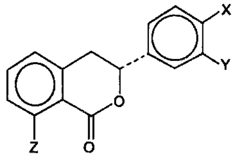
(7.8)

8.8.8 ستيفوسيد Stevioside

تحوي أوراق *Stevia rebaudiana* حوالي 6% ستيفوسيد (360 ~ $(f_{sac,g}(4)$. وتعطى المعادلة 7.8 بنيته الكيميائية، وهو مركب هام كمحلي، ولكن خواصه السمية غير واضحة.

9.8.8 فيللودولسين Phyllodulcin

تحوي أوراق *Hydrangea macrophylla* مشتقا لمركب 4,3-ثنائي هايدرو أيزو كومارين، يسمى فيللودولسين (المعادلة 8.8). وتقابل حلاوته حلاوة ثنائي هيدرو كالكون وجذور السوس.



(8.8)

يتراكم استقبال المذاق الحلو لهذا المركب ببطء ويتلاشى أيضاً ببطء، وتبلغ شدة حلاوته 250 = $f_{sac,g}$ (5). وبينت دراسة عدد من مشتقات ايزوكومارين أن جودة المذاق وقوته تعتمد إلى حد بعيد على نمط الاستبدالات في الجزيء (قارن الجدول 7.8).

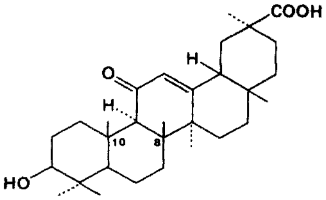
الجدول 7.8: الخواص الحسية لبعض مركبات 3,2-دايهايدرو أيزوكومارين

X	Y	Z	المذاق
المركب[a]			
OMe	OH	OH	حلو شديد
OMe	OMe	OH	مر
OMe	OMe	OMe	عديم الطعم
OMe	OAc	OAc	حلو خفيف
OH	OH	OH	عديم الطعم
OH	H	OH	عديم الطعم
OH	OH	H	عديم الطعم
OMe	OH	H	حلو شديد
OH	OMe	H	عديم الطعم

[a] المعادلة 8.8

10.8.8 غليسيريزين Glycyrrhizin

إن المادة الفعالة من جذر السوس (*Glycyrrhiza glabra*)، هي β,β′-غلوكورينيدو غلوكورنيد لحمض غلاسيريتيك، وله المعادلة:



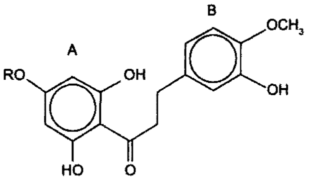
(9.8)

تبلغ قوة حلاوته 50 = $f_{sac,g}$ (4). ويستخدم المركب في إنتاج السوس، ويحد من انتشاره تأثيره الجانبـــي الذي يشبه تأثير الكورتيزون.

11.8.8 ثنائي هيدروكالكونات Dihydrochalcones

يشتق بعضُ مركبات ثنائي هيدروكالكونات من الفلافونونات (قارن 4.5.2.1.18) ولها طعم حلو صاف نسبياً، يدرك ببطء، ويستمر لبعض الوقت.

تبلغ شدة الحلاوة لمركب β-نيوهيسبيريدين ثنائي هيدروكالكون $f_{sac,g} = 1100$، وقيمة عتبته $f_{sac,g}(10) = 667$ للمركب الموجود في المعادلة 10.8، حيث R = β-نيوهيسبيريدوسيل.



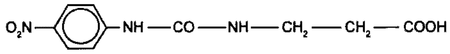
(10.8)

يستعمل هذا المركب في بلدان مختلفة في العلكة، وغسول الفم، والمشروبات ومختلف أنواع السكاكر. تتعلق جودة وقوة الطعم الحلو لثنائي هيدروكالكون بصورة خاصة بنمط الاستبدال في الحلقة β. يتطلب المذاق الحلو وجود مجموعة هيدروكسي واحدة على الأقل في الحلقة β، ولا يتطلب وجود ثلاث مجموعات هيدروكسيل متجاورة مع بدائل ألكوكسي.

12.8.8 اليوريا والغوانيدين Ureas and Guanidines

1.12.8.8 سوسان Suosan

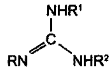
إنّ سوسان، N-[(p-نتروفينيل) كرباموئيل]-β-ألانين (المعادلة 11.8)، شديد الحلاوة $f_{sac,g}(2) = 700$، ومن الواضح أنه أكثر حلاوة من السكارين. أن نظام e/n قد يكون نظام NH/COO^- في β-ألالانين، والذي يقابل بدوره نظام e/n في الاسبارتام (قارن 1.3.3 و15.8.8). أن مركبات بارا سيانوفينل ($f_{sac,g}(2) = 450$)، ومركب مماثل N-غلايسين ومركب ثيوكاربامول هما أيضاً طعمها حلو.



(11.8)

2.12.8.8 غوانيدينات Guanidines

أن مشتقات حمض غوانيدنيو أستيك (المعادلة 12.8) هي ضمن أكثر المركبات المعروفة حلاوة حتـــى الآن (الجدول 8.8).



(12.8)

يؤدي استبدال مجموعة الكربوكسيل بثمالة تترازول إلى فقد في قوة الحلاوة (الجدول 8.8).

يمكن اصطناع الغوانيدينات عبر أيزوثيوسيانات.

$$R-N=C=S \xrightarrow{R^1NH_2} R-NH-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-NHR^1$$

$$\xrightarrow{MeI} R-N=\underset{\underset{SMe}{|}}{C}-NHR^1$$

$$\xrightarrow{R^2NH_2} R-N=\underset{\underset{NHR^2}{|}}{C}-NHR^1$$

(13.8)

الجدول 8.8: مذاق بعض مركبات غوانيدين (المعادلة 12.8).

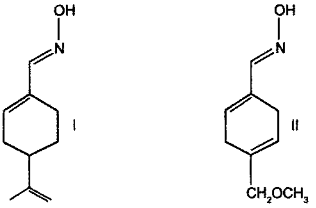
R	R^1	R^2	$f_{sac,g}(2)$
p-Cyanophenyl	H	Carboxy-methyl	2700
	Benzyl		30,000
	Phenylsulfonyl		45,000
	1-Naphthyl		60,000
	Cyclohexyl		12,000
	Cyclooctyl		170,000
	Cyclononyl		200,000
3,5-Dichloro-phenyl	Benzyl		80,000
	Cyclooctyl		60,000
p-Cyanophenyl	Cyclohexyl	Tetrazolyl-methyl	400[a]
	Cyclooctyl		5000[b]

$f_{sac,g}$ (4) [a]

$f_{sac,g}$ (5) [b]

13.8.8 الأكسيمات Oximes

من المعروف منذ زمن أن مركباً مضاداً لألدوكسيم بيريلألدهيد، (الذي أكتشف في الزيت العطري لنبات *Perilla nankinensis*) له طعم حلو شديد ($f_{sac,g}$ ~ 2000)، وصيغته موجودة في 14.8 (I).



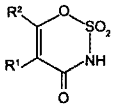
(14.8)

وفي نفس الوقت وُجد مركبٌ قريب (II) من المركب السابق، وأكثر ذوباناً منه، ذو حلاوة معتدلة ($f_{sac,g}$ ~ 450).

14.8.8 مركبات ثنائي أوكسيد أوكساثيازينون Oxathiazinone Dioxides

تنتمي هذه المركبات (المعادلة 15.8) إلى فئة من المحليات لها نظام AH/B يتوافق مع النظام الموجود في السكارين. وهي مركبات مناسبة للاستعمال اعتماداً على خصائصها وعلى البيانات السمية الحالية. تعتمد قوة حلاوتها على المبادلات R^1 وR^2 وتساوي إلى 200 = (10) $f_{ac,g}$ عند مضاهاتها مع أسيسلفام K (الجدول 9.8).

تبلغ الجرعة اليومية المقبولة للملح البوتاسي لأسيسلفام 0-9 ملغ/كغ وزن الجسم.



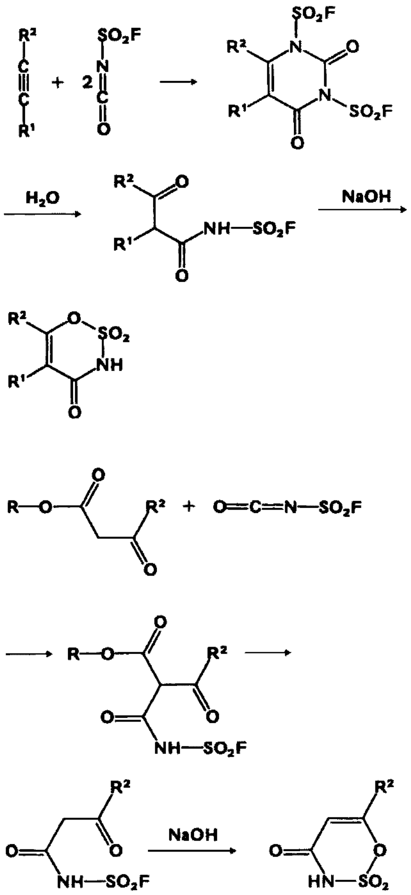
(15.8)

الجدول 9.8: حلاوة بعض مركبات أوكساثيازينون دايأوكسيد (الملح الصودي) (المعادلة 15.8)

$f_{asc,g}$	R^2	R^1	$f_{asc,g}$	R^2	R^1
20	H	Et	10	H	H
250	Me	Et	130[a]	Me	H
30	Me	Pr	20	H	Me
50	Me	i-Pr	130	Me	Me
			150	Et	H

[a] أسيسلفام

يحصل على مركبات ثانـــي أوكسيد أوكستيازينون من فلوروسلفونيل أيزوسيانات والألكينات أو من مركبات فيها مجموعات ميتيلين فعّاله، ومثالها، 3,1-ثنائي كيتونات، 3-حموض أوكسو كربوكسيليك واسترات حمض 3-أوكسو كربوكسيليك.



(16.8)

يتم إدراك المذاق الحلو للأسيسلفام بسرعة، وهذه المادة عملياً ثابتة في الأغذية تحت ظروف التصنيع العامة وكذلك التخزين، وتضاف إلى عدد كبير من مختلف أنواع المنتجات

15.8.8 استرات ثنائيات الببتيد والأميدات Dipeptide Esters and Amides

1.15.8.8 اسبارتام Aspartame

هو ببتيد ثنائي، الأستر الميتيلي L-أسبارتيل-L-فينيل ألا لانين (L-Asp-L-phe-OMe)، أجيز استعماله حديثاً في أمريكا الشمالية (أسبارتام، "نتراسويت").

الجدول 10.8: مقارنة بين قوة حلاوة الأسبارتام والسكروز، معبر عنها بالتركيز المئوي للمحاليل متساوية الحلاوة.

السكروز	الأسبارم	$f_{asc,g}$
0.34[a]	0.001[a]	340
4.3	0.02	215
10.0	0.075	133
15.0	0.15	100

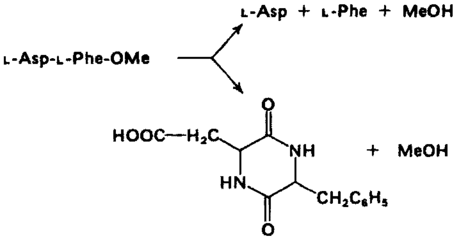
[a] قيمة العتبة

وله من الحلاوة ما إلى عدد من الاسترات ثنائية الببتيدات الأخرى العائدة لحمض L-اسبارتيك وحمض L,D-أمينو مالونيك. وقد ورد في الفقرة 3.3.1. العلاقة بين البنية الكيميائية والمذاق لهذه المركبات. تعتمد شدة الحلاوة منسوبة إلى السكاروز على التركيز (الجدول 10.8). يستعمل الأسبارتام في أنحاء العالم، رغم أن ثباته غير مرضٍ بصورة دائمة. يستعمل في تحلية المشروبات (القهوة والشاي) التــي تشرب مباشرة، ولكن المشاكل تنشأ عند استعمال الأسبارتام في الأغذية التــي يجب أن تسخن وفي المشروبات المحلاة التــي تخزن لفترة طويلة. ومن تفاعلات تدرك الأسبارتام المحتملة إعادة ترتيب α/β. وحلمهته إلى مكونات من الحموض الأمينية والحلقنة إلى مشتق 5,2-ثنائي أوكسو بيبرازين.

الجدول 11.8: مذاق بعض أميدات الببتيدات الثنائية من النمط L-Asp-D-Ala-NHR

R	$f_{sac,g}$(10)
Cyclopentyl	50
Cyclohexyl	90
(2,2,5,5-tetramethyl)-cyclopentyl	800
(2,2,6,6-tetramethyl)-cyclohexyl	300
(Diethyl)-methyl	100
(Diisopropyl)-methyl	250
(Di-tert-butyl)-methyl	450
(Di-cyclopropyl)-methyl	1200
(Cyclopropyl)-(tert-butyl)-methyl	1200
(Cyclopropyl)-(methyl)-methyl	100
(2,2,4,4-Tetramethyl)-cyclobutyl	300
(2,2,4,4-Tetramethyl)-cyclobutan-3-onyl	240
(3-Hydroxy-2-2,2,4,4-tetramethyl)-cyclobutyl	125
3-(2,2,4,4-Tetramethyl)-thietanyl	2000[a]
3-(1-cis-Oxo-2,2,4,4-tetramethyl)-thietanyl	300
3-(1-trans-Oxo-2,2,4,4-tetramethyl)-thietanyl	350
3-(1,1-Dioxo-2,2,4,4-tetramethyl)-thietanyl	805

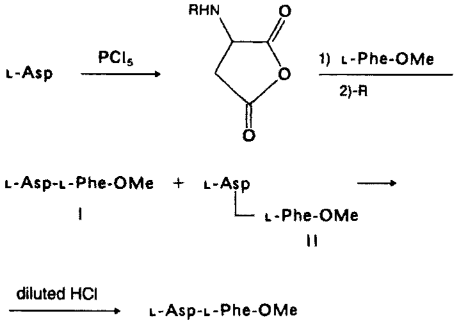
[a] أليتام



(17.8)

تبلغ الجرعة اليومية المقبولة للأسبارتام ولثنائي كيتو بيبرازين 0-40 ملغ/كغ و0-7.5 ملغ/كغ وزن الجسم.

ينجز اصطناع الأرسبارتام على نطاق واسع بالتفاعلات الآتية:



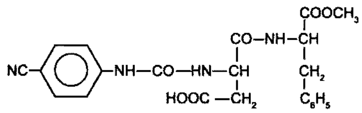
(18.8)

يمكن فصل المصاوغين (II, I) لوجود اختلاف في الذوبانية بينهما نتيجة لاختلاف نقطتـــي التعادل الكهربائي فيهما (IP_I < IP_{II}).

هناك طرق أخرى لاصطناع الأسبارتام تعتمد على تفاعل بلاستين (قارن 2.3.6.4.1) باستعمال مشتق -N لحمض اسبارتيك مع الأستر الميتيلي للفينيل ألالانين، أو الاعتماد على الاصطناع في البكتريا لبوليمير Phe – Asp، باستخدام تقنيات الهندسة الوراثية، التـــي تتضمن الفصل الأنزيمي للبوليمير إلى Phe – Asp، يتبعه استرة محفزة بالميتانول، إما حمضية أو أنزيمية للببتيد الثنائي.

2.15.8.8 فوق الأسبارتام Superaspartame

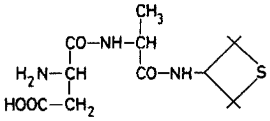
يعطي استبدال مجموعة الأمينو الحرة في الأسبارتام بثمالة p-سيانوفينيل كربامول مركباً يسمى فوق الأسبارتام (المعادلة 19.8)، له حلاوة $f_{sac,g}(2) = 14000$، وهو أعلى حلاوة من الأسبارتام بمعدل مئة مرة، ويضم جزيئه العناصر البنيوية للأسبارتام ومركب سيانوسوسان.



(19.8)

3.15.8.8 أليتام Alitame

إن أميدات الببتيدات الثنائية المكونة من حمض L-اسبارتيك وD-ألالانين هي مركبات حلوة المذاق (الجدول 11.8). إنّ المركب أليتام هو N-3-(2,2,4,4-رباعي ميتيل) تايتانيل أميد للببتيد L– Asp– D– Ala (المعادلة 20.8)، وله حلاوة قوتها $f_{sac,g}(10) = 2000$، ويعد محلياً ذا قدرة كامنة.



(20.8)

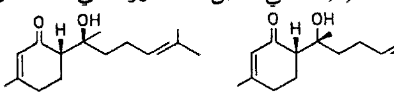
بما أن الحمض الأمينـــي الثانـــي له تمايز D، لذلك فإن السلسلة الجانبية يجب أن تكون صغيرة وتتوافق مع علاقة فعالية البنية التـــي نُوقشت للأسترات ثنائية الببتيد من نموذج الأسبارتام (قارن 3.3.1). وبالمقابل نجد أن مجموعة الكربونيل يجب أن تحمل أكبر ثمالة كارهة للماء.

إن ثبات أميدات الببتيدات الثنائية من نموذج الأليتام أكبر بكثر من استرات الببتيدات الثنائية العائدة لنموذج اسبارتام. ولذلك يمكن استعمال أليتام أيضاً في الخبز والحلوى.

يطرأ على أليتام، كما في الأسبارتام، تغيرات β/α، ويتحلمه المصاوغان ببطء ليعطيا حمض L-اسبارتيك وD-أميد الألانين، الذي يطرح أما مباشرة أو على شكل غلوكورونيد، ويتأكسد جزء صغير إلى سلفوكسيد وسلفون. ولا يحدث هنا إغلاق الحلقة إلى ثنائي كيتو بيبرازين، وهو التفاعل النموذجي للببتيدات الثنائية المؤسترة بالميتيل.

16.8.8 هيرناندولسين Hernandulcin

إن (+)-هيرناندولسين هو تربين مضاعف مرة ونصف موجود في *Lippia dulcis Trev.* (*Verbenaceae*) وله البنية الكيميائية، 6-(1,5-ثنائي ميتيل-1-هيدروكسي – هكس-4-اينيل)-3-ميتيل – سيكلوهكس-2-اينون.



(21.8) I II

الجدول 12.8: أمثلة عن الملونات الطبيعية والصنعية

الرقم	الاسم	FD&C (USA)	رقم EU	اللون	طول الموجة الأعظمي (nm) (المذيب)	الصيغة	أمثلة عن الاستعمال في تصنيع الأغذية
1	Tartrazine	الأصفر رقم 5	E 102	أصفر ليموني (W)	426 (W)	I	مسحوق البودنغ، سكاكر وحلوى، بوظة، مشروبات غازية
2	Riboflavin		E 101	أصفر (W)	445 (W)		مايونيز، حساء، بودنغ، حلوى، سكاكر ومنتجاتها
3	Curcumin		E 100	أصفر-أحمر (E)	426 (E)	II	خردل
4	Zeaxanthin			أصفر (زيت)	455-460 (CH)		الدهون، مشروبات باردة وساخنة، بودنغ، ماء
5	Sunset Yellow	الأصفر رقم 6	E 110	برتقالي (W)	485 (W)	III	المشروبات، الفاكهة المحفوظة، الحلوى ومنتجات السكاكر، منتجات شبيه بالعسل، سالمون بحري، قواقع
6	β-Carotene		E 160a	برتقالي (زيت)	453-456 (CH)		الدهون، المشروبات،الحساء، بودنغ، الماء، الحلوى والسكاكر ومنتجاتها، اللبن
7	Bixin		E 160b	برتقالي (زيت)	471/503 (CHCl3)		الدهون، المايونيز
8	Lycopene		E 160d	برتقالي (زيت)	478 (H)		مايونيز، كتشاب، حساء
9	Canthaxanthin	برتقالي الغذاء رقم 8	E 161g	برتقالي (زيت)	485 (CHCl3)		سلمون بحري، المشروبات، منتجات البندورة
10	Astaxanthin			برتقالي (زيت)	488 (CHCl3)		المشروبات، منتجات البندورة، الحلوى والسكاكر ومنتجاتها
11	β-Apo-8′-carotenal		E160e	برتقالي (زيت)	460-462 (CH)		حساء، مشروبات، حلوى وسكاكر ومنتجاتها
12	Carmoisine		E 122	أحمر مع تلون أزرق (W)	516 (W)	IV	مشروبات، حلوى وسكاكر ومنتجاتها، بوظة، بودنغ، فاكهة محفوظة
13	Amaranth	الأحمر رقم 2	E 123	أحمر مع تلون أزرق (W)	520 (W)	V	مشروبات، فاكهة محفوظة، حلوى وسكاكر ومنتجاتها، مربـــى
14	Ponceau 4R		E 124	أحمر قرمزي (W)	505 (W)	VI	مشروبات، حلوى وسكاكر ومنتجاتها، سلمون بحري، تغليف الجبنة
15	Carmine		E 120	أحمر لامع	518 محلول مائي للأمونيا	VII	مشروبات كحولية
16	Anthocyanidin (from red grape pomace)		E 163a-f	أحمر-بنفسجي (W) (M+0.01% HCl)	520-546		المربيات، مشروبات غازية
17	Erythrosine	الأحمر رقم 3	E 127	أحمر-كرزي (W)	527 (W)	VIII	فاكهة، مربيات، حلوى وسكاكر ومنتجاتها

الجدول 12.8: يتبع

الرقم	الاسم	FD&C (USA)	EU	رقم اللون	طول الموجة الأعظمي (nm) (المذيب)	الصيغة	أمثلة عن الاستعمال في تصنيع الأغذية
18	Red 2G			أحمر مع تلون أزرق	532 (W)	IX	منتجات السكاكر والحلوى
19	Indigo Carmine (Indigotine)	الأزرق رقم 2	E 132	أزرق بنفسجي (W)	610 (W)	X	أيضاً بتوليفة مع ملون أزرق للحلويات والسكاكر والمشروبات
20	Patent Blue V		E 131	أزرق مع تلون أخضر (W)	638 (W)	XI	يستعمل في توليفة من ملونات أصفر لتلوين الحلوى والسكاكر والسوائل الكحولية
21	Brilliant blue FCF	الأزرق رقم 1		أزرق مع تلون أخضر (W)	630 (W)	XII	يستعمل مع ملون أصفر لتلوين الحلوى والسكاكر والمشروبات
22	Chlorophyll		E 140	أخضر	412 (CHCl3)		زيوت الطعام
23	Chlorophyllin copper complex		E 141	أخضر (W)	405 (W)		حلوى وسكاكر ومنتجاتها، سوائل كحولية، هلامات، منتجات أغذية مقشدة
24	Green S (Brillant Green BS)		E 142	أخضر (W)	632 (W)	XIII	
25	Black BN		E 151	بنفسجي مع تلون أزرق (W)	570 (W)	XIV	تلوين السمك، الحلوى ومنتجاتها

[a] الصيغة في الجدول 13.8.

[b] المذيبات: W بالماء، CH = سيكلوهكسان، M = ميثانول، H = هكسان، E = ايثانول.

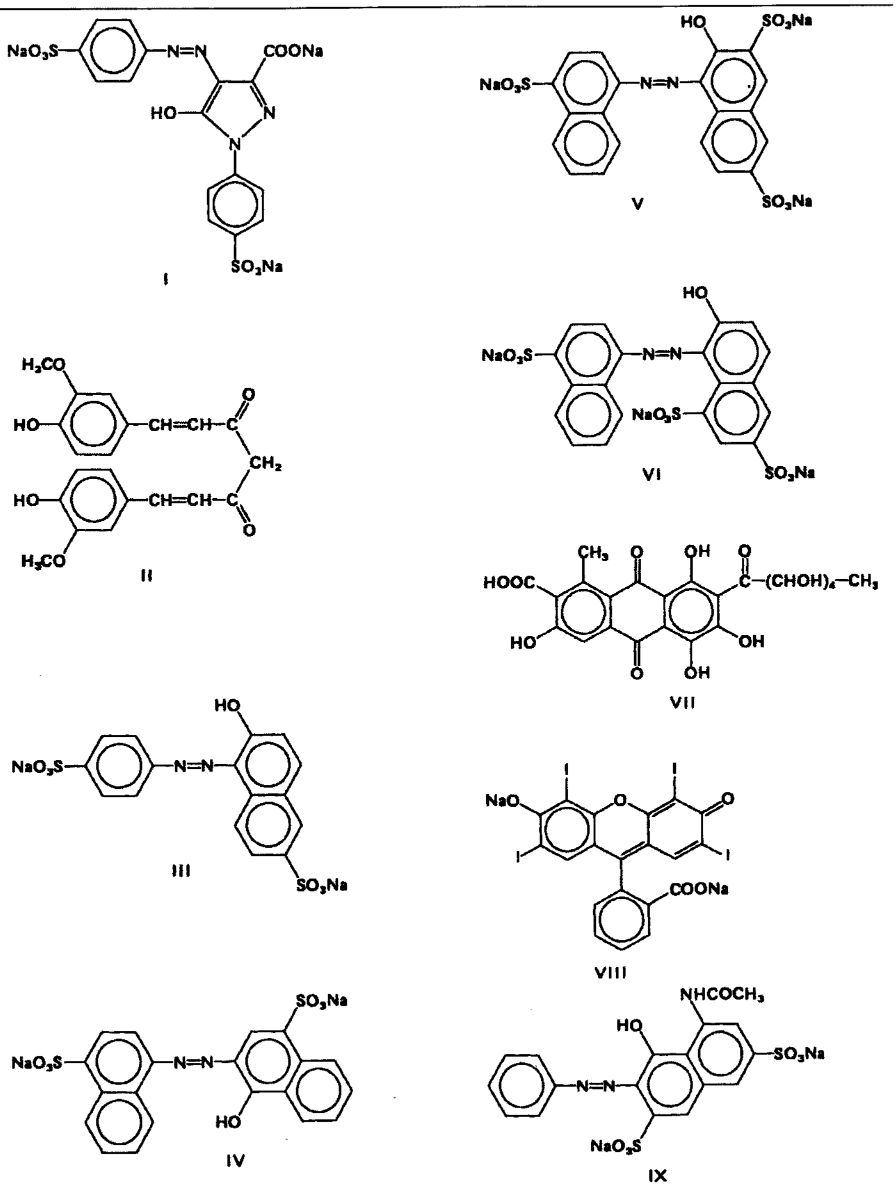
[c] يعتمد اللون على pH.

وتبلغ قوة حلاوته مقارنة مع السكروز $f_{sac,mol}(0.25) = 1250$. ويشوب حلاوة هيرناندولسين بعضاً من المرارة لذلك فإن مذاقه ليس ساراً كما في السكروز.

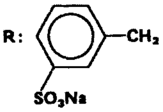
يصنع المركب الراسمي مباشرة بتفاعل تكثيف ألدولي بإضافة 6-ميتيل-5-هيتين-2-أون إلى خليط من 3-ميتيل-2-سيكلوهكسين-1-أون مع ليثيوم ثاني ايزوبروبيل أميد في وسط من تترا هيدروفوران، ويتبع هذا التفاعل بفصل كروماتوغرافي لـ (±)-هيرناندولسين (I، 95%) عن المصاوغ الفراقي المقابل (±) أبي هيرناندولسين (II، 5%). المركب I حلو المذاق، والمركب II غير حلو الطعم.

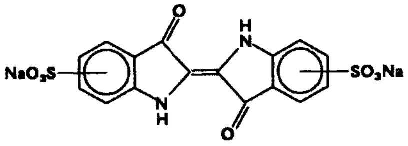
تعد مجموعات الكربونيل والهيدروكسيل، التي تتوضع مبتعدة عن بعضها بنحو 0.26nm في الهيئة الفراغية المفضلة، وجملة AH/B. يُفقد المذاق الحلو عندما تحور هذه المجموعات، (إما بإرجاع مجموعة الكربونيل إلى كحول أو بأستلة مجموعة الهيدروكسيل).

الجدول 13.8: البنيات الكيميائية للملونات الصنعية الواردة في الجدول 12.6.

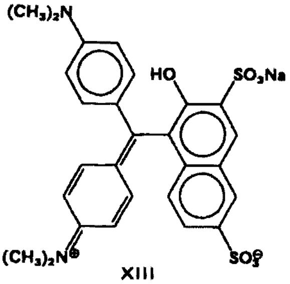


الجدول 13.5: تتمة

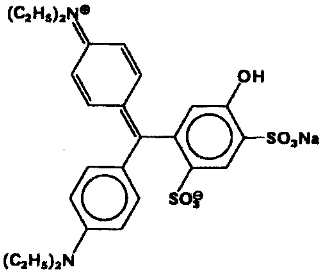




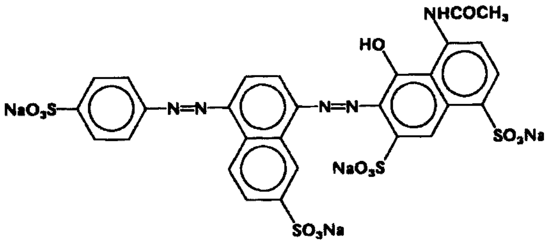
X



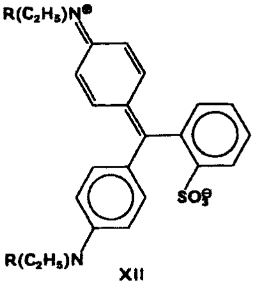
XIII



XI



XIV



XII

9.8 ملونات الأغذية Food Colors

هناك عدد من الملونات الطبيعية متاحة للاستعمال لتعديل أو تصحيح غياب اللون أو تغيراته خلال تصنيع الأغذية أو تخزينها، وأكثرها استخداماً أشباه الكروتين (قارن 5.4.8.3)، يليها الصبغة الحمراء في الشوندر واللون البنـــي للكراميل. وعدد الأصبغة المسموح باستعمالها قليل. وهناك في الجدول 12.8 قوائم الملونات الهامة في تلوين الأغذية. وأكثرها استعمالاً اللونان الأصفر والأحمر، اللذان يضافان إلى منتجات غذائية أهمها الحلويات، المشروبات، مساحيق الحلوى، حبوب الإفطار، البوظة ومنتجات الألبان.

10.8 الحموض Acids

يسبب الطعم الحمضي فقط أيونات H^+ وتعتمد شدة الحموضة على مدى إتاحة أيونات الهيدروجين وليس على التركيز الفعلي لأيونات H^+، وهذا ما يدل عليه رقم pH. وينتج من ذلك أن محلول الحمض الضعيف، الذي لا يتشرد كاملاً، يعطي مذاقاً حامضياً كالذي يعطيه محلول الحمض القوي ذي التركيز نفسه. ولذلك فإن الخطوة الأولى في كشف الحمض هي المقارنة بالمعايرة الحمضية – القلوية، لأن المستقبل للطعم الحمضي يعمل وكأنه أساس.

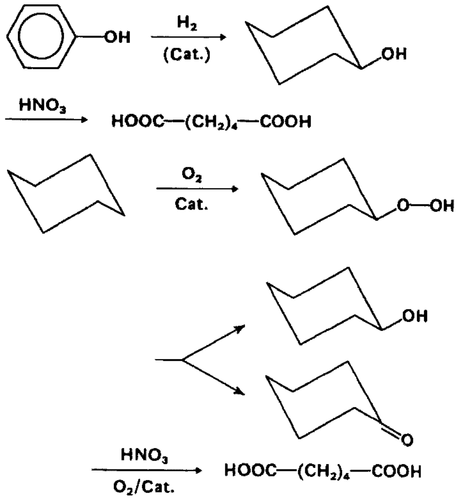
بعيداً عن تأثير الذوق والنشاط المضاد للميكروبات، يوجد للحموض عدد من الوظائف في الغذاء. وفيما يلي الحموض الهامة المستعملة في تصنيع الأغذية وتخزينها.

1.10.8 حمض الخل والحموض الدهنية الأخرى Acetic Acid and Other Fatty Acids

ورد شرح لحموض الخل، بربيونيك وسوربيك ضمن العوامل المضادة للميكروبات (10.8) وتستعمل الحموض الدهنية قصيرة السلسلة مثل حمض بيوتريك وقرائنه الأعلى بذرات الكربون في تركيبة الرائحة.

2.10.8 حمض سكسينيك Succinic Acid

يستعمل هذا الحمض ($pK_1 = 4.19$، $pK_2 = 5.63$) كمادة ملدّنة في العجينة. في حين يستعمل الإستر الأحادي لحمض سكسينيك مع الغليسيرول كعامل استحلاب في صناعة الخبز. ويصنع هذا الحمض بالهدرجة التحفيزية لحمض فوماريك أو حمض ماليك.



(22.8)

3.10.8 بلا ماء حمض سكسينيك Succinic Acid Anhydride

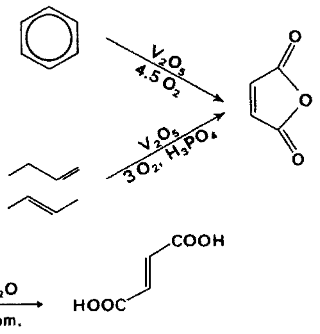
لا يستعمل سوى هذا المركب من بلا ماء الحمض كمضاف في الأغذية. تتم حلمهة هذا المركب ببطء، وبالتالي فهو مناسب كعامل حمضي في مسحوق الخبز ولربط الماء في بعض منتجات الأغذية المجففة.

4.10.8 حمض أديبيك Adipic Acid

يستعمل حمض أديبيك ($pK_1 = 4.43$، $pK_2 = 5.62$) في مسحوق شراب الفاكهة، ولتحسين خواص التهلم لمربيات الفاكهة والمارملاد، وتحسين قوام الجبن. ويصنع من الفينول أو سيكلوهكسان (قارن الصيغة 22.8).

5.10.8 حمض فوماريك Fumaric Acid

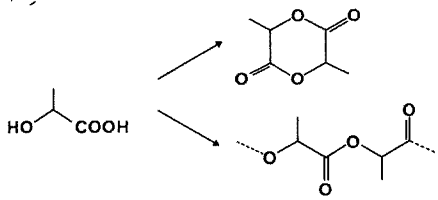
تؤدي إضافة حمض فوماريك ($pK_1 = 3.0$، $pK_2 = 4.52$) إلى زيادة العمر التخزينـــي لبعض منتجات الأغذية المجففة، مثل مساحيق الهلام والبودنغ، ويستعمل لخفض pH مع مواد حافظة مثل حمض بنـــزويك، ومادة مضافة لتعزيز حدوث الهلام. يصنع فوماريك عبر بلا ماء حمض ماليك، الذي يحصل عليه بالأكسدة المحفزة للبوتان أو البنـــزين (قارن الصيغة 23.8)، وينتج من المولاس بالاختمار بوجود أنواع من الراذبة *Rhizopus*.



(23.8)

6.10.8 حمض لاكتيك (حمض اللبن) Lactic Acid

يُستعمل L,D- أو L-حمض لاكتيك (pK = 3.86) كمحلول تركيزه 80% ومن الخواص النوعية لهذا الحمض تشكيله استرات داخل الجزيء، معطياً قليل المواحيد أو قَسيم لاكتيدي:



(24.8)

يُوجد هذا النوع من الاسترات داخل الجزيء في جميع محاليل حمض لاكتيك التـــي يزيد تركيزها على 18%. وفي المحاليل الأكثر تمديداً تتحلماً كاملاً إلى حمض لاكتيك. ولذلك يمكن استخدام اللاكتيدات لتوليد الحموض. من استخدامات حمض لاكتيك تحسين قوة الخفق لبياض البيض (تعديل pH إلى 4.8-5.1)، وتحسين النكهة للمشروبات ومخللات الخضار بالخل، منع تبدل اللون للفاكهة والخضار، ويُستعمل على هيئة لاكتات الكالسيوم يُستعملُ كمضاف في مساحيق الحليب.

يقوم إنتاج حمض لاكتيك على بدء اصطناعه من اثينال الذي يؤدي في النهاية إلى حمض رسيمي L,D-لاكتيك (الصيغة 25.8)، أو من التخمر المتجانس (*الليشمانية Lactobacillus Leichmannii*، *البلغارية L.bulgaricus*، *المللبنة L.delbruckii*) لمواد أولية تحوي الكربوهيدرات التـــي تعطي في ظروف الاختمار حمض-L مع حمض L,D-لاكتيك.

$$CH_3CHO \xrightarrow{NCH} CH_3CHOHCN \rightarrow \text{Lactate} \quad (25.8)$$

7.10.8 حمض ماليك Malic Acid

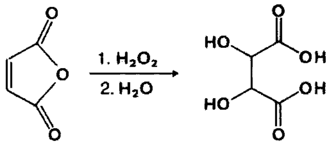
يُعدُّ حمض ماليك ($pK_1 = 3.40$، $pK_2 = 5.05$) واسع الاستخدام في صناعة المرملاد والهلام والمشروبات وتعليب الفواكه والخضار (البندورة). واستره الأحادي مع الكحولات الدهنية عامل فعّال مضاد للترشيش (الرشرشة) في القلي والطبخ بالدهون والزيوت.

يصنع حمض ماليك بإضافة الماء إلى حمض ماليك/فوماريك، والناتج مزيج راسمي D وL. ينتج حمض L-ماليك إنزيمياً من حمض فوماريك بتأثير الفوماراز (نظير *القولونية paracolobactrum spp.*، *المللبنة Lactobacillis brevis*)، وينتج من مصادر كربونية أخرى (برافين) بالاختمار بأنواع (*المبيضة Candida spp.*).

8.10.8 حمض طرطريك Tartaric Acid

يتميز حمض طرطريك ($pK_1 = 2.98$، $pK_2 = 4.34$) بمذاق حمضي خشن وقاس، ويستعمل لتحميض النبيذ، ومشروبات

عصائر الفواكه، والحلوى الحامضية، والبوظة (المجمدات القشدية)، وكمؤازر لمضادات الأكسدة لأنه يشكل معقدات مع المعادن. يتم إنتاج حمض طرطريك (2R,3R) من خمائر النبيذ والتفل وسوائل ترتار البرميل التـــي تحوي مزيجاً طرطرت البوتاسيوم الهيدروجينية وطرطرات الكالسيوم. يحوّل هذا المزيج بكامله إلى طرطرات الكالسيوم باستعمال حمض الكبريت. ويحصل على حمض طرطر راسيمي بفوق أكسدة مقرونة لحمض ماليك أكسدة مقرونة لحمض ماليك cis-epoxidation على أن يتبعه حلمهة الناتج.



(26.8)

9.10.8 حمض سيتريك (الليمون) Citric Acid

يستخدم حمض سيتريك ($pK_1 = 3.09$، $pK_2 = 4.74$، $pK_3 = 5.41$) في إنتاج الحلوى، عصائر الفواكه، المجمدات القشدية، والمارملاد، والهلامات، وفي تعليب الخضار، وفي منتجات الألبان مثل الأجبان المصنعة ومخيض اللبن (محسن للعبيرُ). ويستعمل أيضاً في كبت الإسمرار في الفواكه والخضار وكمؤازر لمركبات مضادات الأكسدة. وأساس إنتاجه يعتمد على الاختمار الميكروبـــي للمولاس بوجود *الرشاشية السوداء Aspergillus niger*. والمردود من حمض سيتريك يبلغ 50-70% من كمية السكر القابل للتخمر.

10.10.8 حمض الفوسفور Phosohoric Acid

تبلغ كمية حمض الفوسفور ($pK_1 = 2.15$، $pK_2 = 7.1$، $pK_3 \sim 12.4$) وأملاحه المستعملة في صناعة الأغذية 25% من كمية جميع الحموض الأخرى. ويحتل حمض سيتريك وأملاحه المستعملة في الصناعة كتلة كبيرة تقرب من 60% من الكمية الكلية للحموض، ويبقى 15% تحتلها جميع الحموض الأخرى. إن الاستعمال الرئيسي لحمض الفوسفور هو في صناعة المشروبات الخفيفة (مشروبات الكولا)، ويستعمل في هلامات الفواكه، الأجبان المطبوخة، ومسحوق الخبيز، كعامل واقٍ ومكون منظم للـــ pH في عمليات الاختمار. وتُستخدم أملاحه في مسحوق الخبيز، مثل $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ (سريع الفعالية)، NaH_{14}- $Al_3(PO_4)_8 \cdot 4\ H_2O$ (بطيء الفعالية)، والملح $Na_2H_2\text{-}P_2O_7$ بطيء الفعالية أيضاً، وتدخل كمكونات لإبطاء التفاعل أو لإسراع تحرير CO_2 من $NaHCO_3$.

11.10.8 حمض كلور الماء وحمض الكبريت Hydrochloric and Sulfuric Acid

يستعمل كلا الحمضين في حلمهة النشاء والسكروز، ويستعمل حمض كلور الماء في حلمهة البروتين عند الإنتاج الصناعي للتوابل.

12.10.8 حمض غلوكونيك وغلوكونو-δ-لاكتون Gluconic Acid and Glucono-δ-lactone

يحصل على حمض غلوكونيك بأكسدة الغلوكوز، التـــي تبدأ بالتحفيز المعدنـــي أو الإنزيمي (*Aspergillus niger*, *Guconobacter suboxidans*).

يستعمل حمض غلوكونيك في إنتاج السكر المنقلب، الأشربة، الحلوى. وينتج δ-لاكتون بتبخير محلول حمض غلونيك عند 35-60°م ثم يحلمه غلوكوز-δ-لاكتون محرراً بروتونات ومن ثم يستعمل كمضاف عند الحاجة إلى تحميض بطيء كما في مسحوق الخبيز وإنضاج النقانق وفي عدد من منتوجات الحليب الحامضة.

11.8 القلويات Bases

تُستعمل NaOH وعدد من أملاح القلويات، مثل $NaHCO_3$، Na_2CO_3، $MgCO_3$، MgO، $Ca(OH)_2$، Na_2HPO_4، وسيترات الصوديوم، في تصنيع الأغذية لأغراض متعددة، مثل إزالة الطعم المر من الزيتون الناضج بمعالجته بمحلول 0.25-2% NaOH، لاستبعاد الطعم المر وتطوير لون أسود مرغوب.

تُغمس السلع المخبوزة بالقلوي (خبز وكيك) وقطع العجينة المقولبة في محلول NaOH 1.25% على درجة 85-88°م، أما في حالة المخبوزة بالقلوي الطازجة وكبيرة الحجم تغمس في محلول NaOH 3.5% على درجة الغرفة في عملية الخبيز لتشكل سطحاً ناعماً ذا سمرة قليلة أو داكنة. تعزز $NaHCO_3$ في صناعة الشوكولا تفاعل *Maillard*، مؤدية إلى منتج غامق ومر.

وفي إنتاج الجبنة المطبوخة المصهورة يرفع رقم pH لتحسين انتفاخ هلامات الكيزين بإضافة أملاح قلوية.

12.8 العوامل المضادة للميكروبات Antimicrobial Agents

لا يمكن دائماً إزالة الميكروفلورا (النبيت المجهري) بالطرائق الفيزيائية، ولذلك تستخدم العوامل المضادة للميكروبات. لم يتغير طيف المركبات المستعملة لتحقيق هذا الغرض إلا بصعوبة منذ زمن طويل، لأنه من غير السهل إيجاد مركبات جديدة ذات نشاط بيولوجي واسع، وسميتها مهملة للثدييات، وكلفتها مقبولة.

من الهام جداً عند تطبيق استعمال الحموض الضعيفة كمواد حافظة معرفة قيم pK الخاصة بها مع قيم pH للغذاء لأن الجزيء غير المتفكك وحده ينفذ إلى داخل الخلية الميكروبية، وعلى ذلك يفضل استعمال الحموض الضعيفة المناسبة مع الأغذية الحمضية.

1.12.8 حمض بنزويك Benzoic Acid

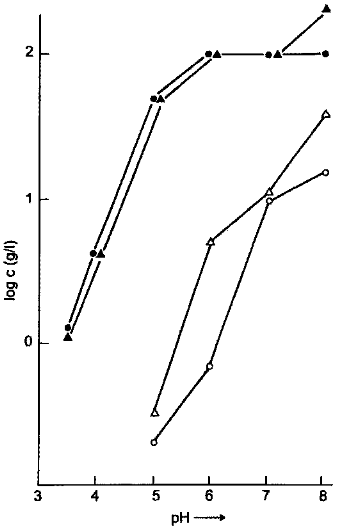
يشمل نشاط حمض بنـــزويك جدار الخلية ويقوم بتثبيط إنزيمات دورة السيترات (α-كيتوغلوتارات ديهايدروجيناز، سكسينات ديهايدروجيناز) والإنزيمات التـــي تدخل في الفسفرة التأكسدية.

يستعمل من الحمض ملحه القلوي كمادة مضافة، لأن ذوبانيته الحمض الحر ضعيفه وغير مجدية. ويتصف الحمض غير المتفكك ($pK_a = 4.19$) بأنه فعّال دائماً. أما في حالة حمض سوربيك وبروبيونيك فيُعزى بعض النشاط إلى الأنيون.

يوجد حمض بنـــزويك في الطبيعة على هيئة غلايكوزيد (التوتيات البرية، الخوخ القرفة، والقرنفل) وفعاليته أشد ضد الخمائر والعفن، وأقل تجاه البكتريا. توضح الأشكال 10.8-12.8 النشاط المعتمد على pH لهذا الحمض ضد *الاشريكيات القولونية Escherichia coli*، *العنقودية الذهبية Staphylococcus aureus*، *والرشاشية السوداء Aspergillus niger*.

يبلغ LD_{50} (الجرذان، فموي) 1.7-3.7 غ/كغ وزن الجسم، ويبلغ LD_{100} (خنـــزير غينيا، القطط، الكلاب، الأرانب، فموي) 1.4-2غ/كغ. ولذلك فإن مدخول يومي أقل من 0.5غ في اليوم من بنـــزوات الصوديوم يمكن تحمله في الإنسان. ولا يحدث تراكم خطير للحموض في الجسم حتـــى لو وصلت الجرعة إلى 4 غ/يوم. يزال الحمض بالإطراح في البول كحمض هيبوريك، وفي المدخول الأعلى تطرح أيضاً مشتقات حمض غلوكويورونيك.

يستعمل حمض بنـــزويك (0.05-0.1%) غالباً في توليفة مع مواد حافظة أخرى، ويستعمل اعتماداً على فعاليته العالية في pH الحمضي لحفظ الأغذية الحامضية (pH 4-4.5 أو أقل)، ومنها المشروبات مع غاز ثنائي أكسيد الكربون، سلطة الفاكهة، مارملاد، الهلامات، حفظ السمك، المارغرين، (باتيه) والعجينة المائعة، والخضار المخللة الحامضة. يحدث تغير في العبير، وبخاصة في منتجات الفواكه، قد تنتج عن استرة حمض بنـــزويك.



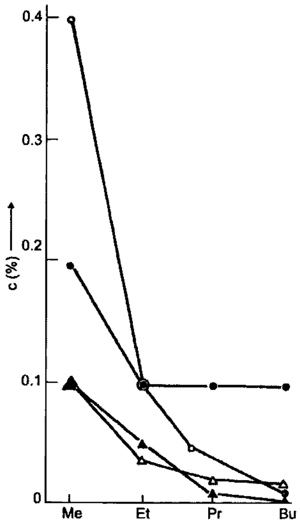
الشكل 10.8: تأثير حمض بنـــزويك على الأشريكية القولونية (○ كابح للجراثيم، ● نشاط مبيد للجراثيم) وعلى العنقودية الذهبية (△ كابح للجراثيم. ▲ نشاط مبيد للجراثيم).

2.12.8 استرات حمض باراهيدروكسي بنزويك PHB-Esters PHB

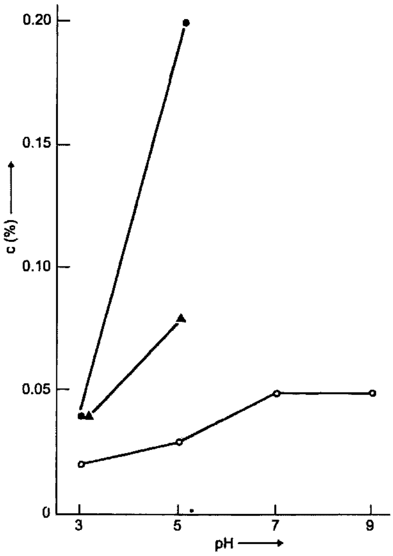
تتصف استرات الألكيل لحمض باراهيدروكسي بنـــزويك (PHB، بارابين) بأنها ثابتة تماماً. يتناقص ذوبانها في الماء مع زيادة طول سلسل الالكيل (الميتيل ← بوتيل). ولكن هذه الأسترات أكثر ما تكون ذوابة في 5% NaOH.

وهذه الاسترات في الأساس عوامل مضادة للفطور، ولكنها فعّالة ضد الخمائر وأقل من ذلك ضد البكتريا، وبخاصة السالبة للغرام. وتزداد فعاليتها مع زيادة طول سلسلة الألكيل (الشكل 11.8). ورغم ذلك تفضل الاسترات قصيرة السلسلة لأنها أفضل ذوبانية.

تبلغ قيمة LD_{50} (الفئران، فموي) أعلى من 8 غ/كغ وزن الجسم. و لم يلاحظ انخفاض في الوزن في تجربة تغذية دامت لمدة أكثر من 96 أسبوعاً واستعمل فيها 2% استر PHB، وعندما رفع المستوى إلى 8% وجد تناقص قليل في الوزن. وفي الإنسان تطرح هذه المركبات في البول كحمض باراهيدروكسي بنـــزويك أو تقترن مع الغليسين أو حمض غلوكورونيك.



الشكل 11.8: تثبيط *السلمونية التيفية* (●)، *الرشاشية السودا* (△)، *العنقودية الذهبية* (○)، *والسكيراء الجعوية* (▲) من قبل استرات PHB.



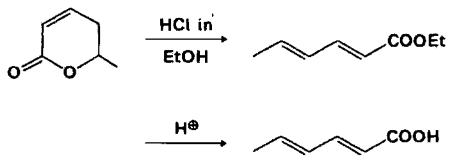
الشكل 12.8: تثبيط نمو الرشاشية السوداء بحمض بنـــزويك (●)، الاستر البروبيلي لحمض باراهيدروكسي بنـــزويك (○)، وحمض اسكوربيك (▲).

بخلاف حمض بنـــزويك تستعمل هذه الاسترات ضمن مجال واسع من pH لأن نشاطها مستقل تقريباً عن pH (قارن الشكل 12.8). وهي كمادة مضافة تطبق بتراكيز 0.06-0.3% في محلول قلوي مائي أو في الإيثانول أو بروبلين غلايكول في حشوات سلع الخبيز، وعصائر الفواكه، والمارملاد، والحساء، والكونسروة، والزيتون والخضار المخللة الحامضة.

3.12.8 حمض سوربيك Sorbic Acid

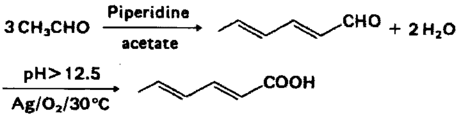
عُرف منذ زمن تأثير الحموض الكربوكسيلة مستقيمة السلسلة وفعلها المضاد للفطور، وبخاصة الحموض غير المشبعة، وكمثال، حمض كروتينيك وقرائنه، فهي فعالة جداً. ويتصف حمض سوربيك (pK = 4.76)، 2-ترانس، 4-ترانس-هكسادداي اينويك) بأنه عديم الرائحة وعديم الطعم في مستويات استخدامه (0.3% وأقل). يحصل على الحمض بعدة طرق اصطناع.

- من حمض باراسوربيك [(S)-2-هكسين-5-أوليد)، قارن التفاعل 27.8] ويوجد الحمض في توتيات شجرة تسمى رماد الجبل (*Sorbus aucuparia*)



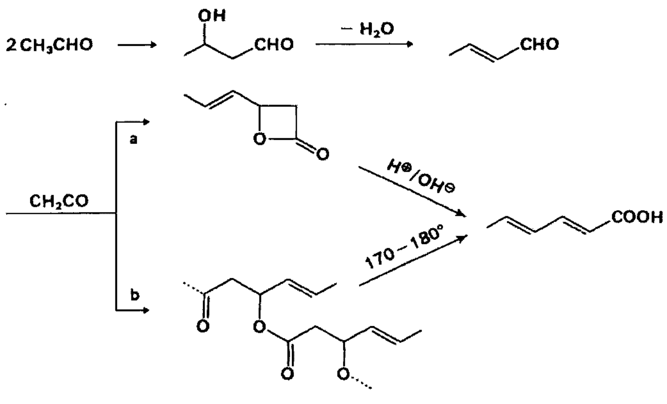
(27.8)

- من ايثانال



(28.8)

- من كروتون ألدهيد المستحصل عليه من ايثانال (قارن التفاعل 29.8)



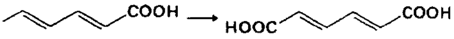
(29.8)

الاصطناع الثالث هو الأكثر أهمية.

إن النشاط الميكروبـــي لحمض سوربيك موجه أولياً ضد الفطور الخمائر، وأقل من ذلك ضد البكتريا. ونشاطه يعتمد على pH (الشكل 12.8). ويستمر استعماله المفيد حتـــى pH 6.5، حيث لا تزال نسبة الحمض غير المتفكك 1.8%.

يقارب LD_{50} (الجرذان) لحمض سوربيك 10غ/كغ وزن الجسم. وتشير تجارب التغذية مع الجرذان ولمدة تزيد على 90 يوماً بحمض سوربيك بمستويات 1-8% في النظام الغذائي عدم وجود أي تأثير، بينما لم ينجُ من الحيوانات إلا 60% عند إعطاء 8% حمض بنـــزويك.

يتدرك حمض سوربيك بيوكيمائياً مثل الحموض الدهنية، أي عبر آلية الأكسدة بيتا. ولا يتفكك إلا جزء يسير عبر الأكسدة أوميغا، معطياً حمض مفروق، مفروق - موكونيك (قارن التفاعل 30.8).



(30.8)

لبعض الأحياء الدقيقة، مثل *Pencillium roqueforti*، المقدرة على نزع الكربوكسيل من حمض سوربيك وتحويله إلى - 3,1بنتاداي اين، الذي لا يملك فعالية ضد الميكروبات، وقد يساهم أيضاً في الرائحة غير المرغوب في الأجبان.

(31.8)

إن حمض سوربيك وأملاحه فعّالة كعوامل مضاد للفطور في منتجات الخبيز، الأجبان، المشروبات (عصير الفواكه والنبيذ المارملاد، الفاكهة الجافة والمارغرين.

4.12.8 حمض بروبيونيك Propionic Acid

يوجد حمض بروبيونيك في الطبيعة حيث يحدث تخمر لحمض بروبيونيك، مثل جبنه الأمينتال، الذي يوجد فيها بنسبة تصل حتـــى 1%.

يتركز نشاطه المضاد للميكروبات بمعظمه ضد الفطور، وأقل نشاطاً ضد البكتريا، ولا يملك حمض بروبيونيك عملياً فعالية تجاه الخمائر. ونشاطه يعتمد على pH. ولذلك ينصح باستعماله حتـــى pH 5، وأحياناً ولكن نادراً حتـــى pH 6.

حمض بروبيونيك عملياً غير سام. يستعمل في منتجات الخبيز كمادة مضافة تثبيط نمو الفطور ولمنع تشكل ظاهرة الخيوط اللزجة ropiness التـــي تسببها بكتريا *Bacillus mesentericus*. ويضاف إلى الدقيق بنسبة 0.1-0.2% كملح الكالسيوم، ويستعمل كذلك في صناعة الجبن بتغطيس قوالب الجبن في محلول 8% من الحمض.

5.12.8 حمض الخل (أسيتيك) Acetic Acid

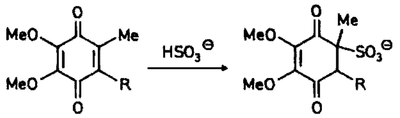
من المعروف من قديم الأزمان أن للخل فعّالية في الحفظ (قارن 3.22). لحمض الخل أهمية مضاعفة، كمادة حافظة وكعامل تتبيل. ويتصف بأنه أكثر فعالية ضد الخمائر والجراثيم منه ضد الفطور. ويستعمل كحمض حر أو أملاح Na، Ca، Na – داي أسيتات ($CH_3COOH \cdot CH_3COONa \cdot 1/2H_2O$) في كتشب، مايونيز والخضار المخلله الحامضه. والخبز ومنتجات المخابز الأخرى.

6.12.8 الكبريتيت والسلفيت SO_2 and Sulfite

يشمل نشاط هذه المواد الحافظة الخمائر والأعفان والبكتريا. ويزداد نشاطها مع تناقص pH، وتستمد كامل نشاطها من حمض الكبريتـــي غير المتفكك، وهو الشكل السائد عند pH أقل من 3.

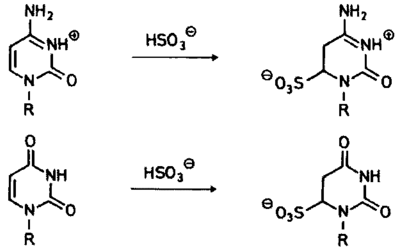
تُعد سميتها مهملة في المستويات المستعملة، واحتمال قيامها بنشاط مطفر لا يزال تحت التحري، وتطرح في البول على هيئة كبريتات.

تتفاعل الكبريتيت مع سلسلة من مكونات الأغذية، مثل البروتين حيث تفصم الروابط ثنائية الكبريت (قارن 4.4.4.1)، ومع عوامل مساعدة مختلفة مثل NAD^+، وحمض فوليك، وبيرودوكسال، وثيامين (قارن 3.1.3.6) ومع أبـــي كوينون:



(32.8)

تتفاعل أيضاً مع البيريميدينات في الحموض النووية، أي يتفاعل سايتوزين واليوراسيل (قارن الصيغة 33.8). وتزيل لون الانتوسيانين (3.5.2.1.18).



(33.8)

يستعمل SO_2 في إنتاج الفاكهة والخضار المجففة، وعصائر الفاكهة، والشرابات، والحساء، والمركزات والمعجون Purée.

تستعمل المركبات الآتية في التطبيقات SO_2، Na_2SO_3، K_2SO_3، $NaHSO_3$، $Na_2S_2O_5$، $K_2S_2O_5$ في مستويات 200 ppm أو أقل.

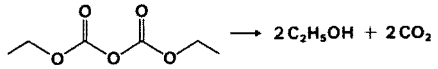
يضاف SO_2 في مساق صناعة النبيذ قبل عملية التخمير لإزالة الأحياء الدقيقة المعرقله. وخلال اختمار النبيذ بخمائر نقية مختارة، يستعمل SO_2 في مستوى 50-100 ppm، وفي تخزين النبيذ يستعمل بمستوى 50-75 ppm.

لا يقتصر نشاط SO_2 على فعاليته المضادة للميكروبات، ولكنه يثبط عملية تبدل اللون عبر حصر المركبات التـــي تحوي مجموعة كربونيل فعّالة (تفاعل *Maillard*، الاسمرار اللانزيمي) أو عبر قيامه بتثبيط أكسدة الفينولات بإنزيمات فينول أوكسيداز (الأسمرار الإنزيمي).

7.12.8 داي اثيل (داي ميتيل) بيروكربونات Diethly (Dimethyl) Pyrocarbonate

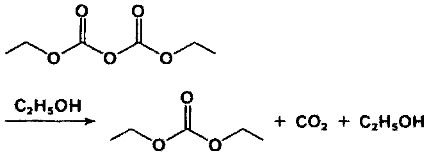
إن مركب ثنائي اتيل بيروكربونات (DEPC أو ثنائي اتيل ثنائي كربونات) سائل عديم اللون له عبير يُشبه الفاكهه أو

الأستر. نشاطه المضاد للميكروبات يشمل الخمائر (100-10 ppm)، البكتريا (*Lactobacilli*: 170-100) والأعفان (800-300 ppm). توضح الأرقام ضمن قوسين المستويات اللازمة لإحداث تثبيط واضح. يتحلمه ثنائي اتيل بيروكروبونات مباشرة ويعطي ثنائي أكسيد الكربون والإيثانول.



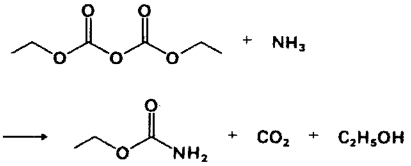
(34.8)

أو يتفاعل مع مكونات الأغذية. ويعطي في المشروبات الكحولية كميات صغيرة من ثنائي اتيل كربونات.



(35.8)

ويعطي المركب DEPC بوجود أملاح الأمونيوم أتيل يوريثان، وهو تفاعل يعتمد على pH.



(36.8)

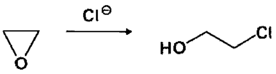
يجب مناقشة استعمال ثنائي اتيل كربونات تحت إطار ملامحه السمية لأنه مركب ماسخ والناتج اتيل يوروثان مسرطن. ويجب استبدال هذا المركب بمركب ثنائي ميتيل بيروكربونات لأن ميتيل يوروثان، على خلاف مع اتيل يوروثان، مركب غير مسرطن.

تستعمل المركبات في البسترة الباردة لعصائر الفاكهة والخمر والبيرة في تركيز بين 120-300 ppm.

8.12.8 أكسيد الأتيلين، أكسيد بروبيلن Ehtylene Oxide, Propylene Oxide

هذان المركبان فعالان ضد جميع الأحياء الدقيقة وبخاصة الخلايا الخضرية والأبواغ وحتـــى ضد الفيروسات، إلا أن أكسيد البروبلين أقل فعالية لحد ما من أكسيد الأتيلين.

ويعدُّ المركبان عاملين مؤلكلين فعّالين، لذا فالمادة النقية منهما شديدة السمية. وبعد التطبيق يجب إزالة المتبقي منهما تماماً. ينتج من حلمهتها غلايكولات أقل سمية منهما (اتيلين غلايكول: LD_{50} للجرذان 8.3 غ/كغ وزن الجسم). وتحدث تفاعلات تعطي نواتج سامة، مثل تشكيل كلوروهيدرين بوجود الكلوريد.



(37.8)

يضاف إلى ماسبق تفاعلهما مع بعض المكونات الأساسية في الأغذية وتشكيل مشتقات غير فعّالة بيولوجياً، ومثال ذلك، رايبوفلافين، وبيرودوكسين، ونياسين، وحمض فوليك، وهيستيدين، والميثيونين، ويذكر أن هذه التفاعلات ليس لها أهمية ضمن الشروط العادية لاستعمال أكسيد الاثيلين وأكسيد البروبلين في التطبيقات العملية.

يستعمل المركبان كمعقمين غازيين (أكسيد الاتيلين يغلي بالدرجة 10.7°م، أكسيد البروبلين بالدرجة 35°م) ضد الحشرات، وللتعقيم بالغاز لبعض الأغذية المجففة التـــي لا يفيد فيها استعمال طرق التعقيم الأخرى، مثل كون التعقيم الحراري غير ملائم، ومن الأمثلة التعقيم الغازي للجوز، والنشاء، والأغذية المجففة (فاكهة وخضراوات) ويأتـــي في أولها البهارات

التـي يشكل ارتفاع الأبواغ فيها (والعد الكلي عموماً) مشكلة صحية. يتم إجراء التعقيم في حجرة ضغط وفي مزيج مع غاز حامل (مثل 80-90% CO_2)، مع التأكيد على إزالة الغاز المتبقي غير المتفاعل (الغسيل بالغاز والتفريغ). توجد طرق بديلة لتعقيم الأغذية المذكورة سابقاً تعتمد على استعمال إشعاعات ذات طاقة عالية (الضوء فوق البنفسجي، أشعة أكس، أشعة جاما).

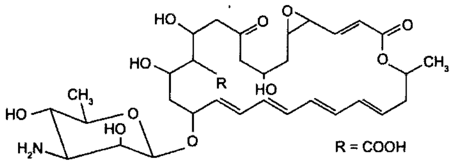
9.12.8 النتريت والنترات Nitrite, Nitrate

تستعمل هذه المضافات في الأصل لحفظ اللون الأحمر في اللحوم (قارن 12.3.2.2)، إلا أن لها أيضاً فعالية ضد الميكروبات، وبخاصة إذا مزجت مع ملح الطعام، وأهم فعلها المثبط في منتجات اللحوم غير المعقمة، وضد العدوى ببكتريا *Clostridium botulinum*، وبالتالي ضد تجمع ما تفرزه من ذيفان. تعتمد فعّاليتها على pH وتتناسب مع مستوى HNO_2 الحر. ويكفي في الواقع 5-20 ملغ نتريت في كغ للمحافظة على اللون الأحمر، و50 ملغ/كغ لإعطاء النكهة المميزة، و100 ملغ/كغ لإعطاء التأثير المضاد للميكروبات المرغوب. و لم تلاحظ السمية الشديدة إلا في المستويات العالية (تشكيل ميتهميوغلوبين). ومشكلتها احتمال تشكيل نتروزوأمينات، وهي مركبات لها نشاط مسرطن قوي، حيث دلت اختبارات متعددة على حدوث أورام في الحيوانات التـي وضعت على غذاء يحوي أمينات (حساسة للاستبدال بالنتروزو) مع النتريت. وهذا ما دفع إلى الاتجاه نحو الابتعاد عنها أو تخفيف مستويات النتريت والنترات في الأغذية، ولكن لا يوجد بديل مناسب للنتريت في تصنيع اللحوم.

10.12.8 المضادات الحيوية Antibiotics

يُبرزُ استعمال المضادات الحيوية في حفظ الأغذية مشكلة احتمال بدء تطوير أحياء دقيقة أكثر مقاومة مما يخلق مشاكل في المعالجة والتداوي.

يظهر النيسين، الذي يكتسب بعض الأهمية، لأنه ببتيد متعدد، ينتج من قبل بعض السلالات من *Lactococcus Lactis*، وهو فعّال ضد الأحياء الدقيقة الموجبة الغرام، وجميع الأبواغ، ولكنه غير مستعمل في الطب البشري، ولأنه ببتيد مقاوم للحرارة يستعمل كمادة مضافة في تعقيم منتجات الألبان، كالأجبان أو الحليب المكثف أو المبخر (قارن 3.4.3.1). النتامايسين (بيماريسين، الصيغة 38.8)، ينتج من قبل *Streptomyes natalensis and S. chattanogensis*. وفعّال في تركيز 5-100 ppm ضد الخمائر والأعفان، ويستعمل كمادة مضافة على سطح الأجبان. وقد وجد له تطبيق لكبت نمو الأعفان عند إنضاج النقانق النيئة.



(38.8)

لا يزال احتمال إدخال المضاد الحيوي الواسع الطيف كلورتتراسكلين وأوكسي تتراسكلين في اللحم الطازج والسمك ولحم الدجاج، لتأخير فسادها، موضع بحث وتحري.

11.12.8 ثنائي فينيل Diphenyl

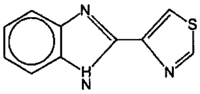
يستعمل ثنائي فينيل نظراً لقابليته على تثبيط نمو الأعفان في منع نموها على قشور الحمضيات (الليمون، والبرتقال، والليمون الحامض، وغريفون). ويتم تطبيقه بإشباع ورق التغليف أو الورق المقوى المستعمل في التعبئة (1-5غ ثنائي فينيل في المتر المربع).

12.12.8 أورثو – فينيل فينول o-Phenylphenol

يقدرُ هذا المركب على تثبيط نمو الأعفان إذا كان بتركيز 50-10 ppm وفي pH في حدود 5-8. ويزداد فعله المثبط مع زيادة pH، ويستعمل في حفظ ثمار الحمضيات. ويطبق بغمس الثمار في محلول 0.5-2.0% في pH 11.7.

13.12.8 ثيابندازول 2-(4-ثيازوليل) بنزيميدازول Thiabendazole 2-(4-Thiazolyl) benzimidazole

إن هذا المركب (الصيغة 39.8) فعال بصورة خاصة ضد الأعفان التـــي تسبب ما يسمى بالعفن الأزرق مثل *Penicilium italicum* (الأبواغ الزرقاء – الخضراء، عفن التماس) و*Penicilium digitatum* (عفن الأبواغ الخضراء) ويستعمل لحفظ قشور ثمار الحمضيات والموز. ويتم تطبيقه بغمس الثمار أو بخها بمعلق شمعي يحوي 0.1 – 0.45% ثيابندازول.



(39.8)

13.8 مضادات الأكسدة Antioxidants

إن الشحوم واسعة الانتشار في الأغذية وتُعطي أكسدتها نواتج تدرك تؤثر في العبير، مما يؤدي إلى أن يكون تدركها مصدراً لشذا غير مرغوب وتوقف أكسدة الشحوم بإزالة الأكسجين أو بإضافة مضادات الأكسدة، ومعظمها مركبات فينولية، تعطي أفضل النتائج عندما تكون ممزوجة مع عامل مخلبـــي، وأهمها إما طبيعية أو صنعية، وهي التوكوفيرولات واسترات حمض اسكوربيك واسترات حمض غاليك، ورباعي – بوتيل هيدروكسي أنيسول (BHA) وثنائي، رباعي – بوتيل هيدروكسي تولوين (BHT)، وقد ورد شرحها في الفقرة (2.2.3.7.3).

الجدول 14.8: العوامل المخلبية المستعملة كمضافات في تصنيع الأغذية
(المركبات ضمن قوسين يستعمل منها فقط أملاحها أو مشتقاتها)

(Acetic acid)	Na-, K-, Ca-salts
Citric acid	Na-, K-, Ca-salts, monoisopropyl ester, monoglyceride ester, triethyl ester, monostearyl ester,
EDTA	Na-, Ca-salts
(Gluconic acid)	Na-, Ca-salts
Oxystearin	
Orthophosphoric acid	Na-, K-, Ca-salts
(Pyrophosphoric acid)	Na-salt
(Triphosphoric acid)	Na-salt
(Hexametaphosphoric acid, 10–15 residues)	Na-, Ca-salts
(Phytic acid)	Ca-salt
Sorbitol	
Tartaric acid	Na-, K-salts
(Thiosulfuric acid)	Na-salt

14.8 العوامل الخالبة Chelating Agents (Sequestrants)

اكتسبت العوامل الخالبة أهمية قصوى في تصنيع الأغذية، لقابليتها على ضم أيونات المعادن، وقدرتها على المساهمة بوضوح في ثبات لون وعبير الأغذية وقوامها. وكثير من مكونات الأغذية تعمل كعوامل مخلبية، مثل الحموض الكربوكسيلية (أوكساليك، سكسينيك)، الحموض الهيدروكسيلية (لاكتيك، ماليك، طرطريك، سيتريك) حموض بولي فوسفوريك (ATP،

بيروفوسفات) الحموض الأمينية، الببتيدات، البروتينات، البورفيرينات. يحوي (الجدول 14.8) قائمة بالعوامل المخلبية المستخدمة في صناعة الأغذية، بينما يعطي (الجدول 15.8) ثوابت عن استقرار بعض معقدات المعادن.

تعمل آثار من أيونات المعادن الثقيلة كعوامل حافزة لأكسدة الزيوت والدهون، ويؤدي ربطها بعوامل خالبة إلى زيادة الفعالية المضادة للأكسدة وإلى تثبيط أكسدة حمض اسكوربيك والفيتامينات الذوابة في الدهون. يؤدي إلى تحسين ملموس في ثبات عبير الخضار المعلبة ولونها.

ويؤدي وضع مزيج من مضادات الأكسدة والعوامل المخلبية إلى تحسين جودة مستخلصات الأعشاب والبهارات. وتستعمل أيضاً العوامل المخلبية في منتجات الألبان، ويستفاد من فعاليتها في منع التكتل في معقدات الكيزين وفي عمليات استرجاع الدم عبر منعها التجلط، وفي صناعة السكر لتسهيل بلورة السكروز، وهي عملية يعيقها وجود معقدات سكروز – معادن.

الجدول 15.8: ثوابت الاستقرار (قيم pK) لبعض معقدات المعادن

العامل الخالب	Ca^{2+}	Co^{2+}	Cu^{2+}	Fe^{2+}	Fe^{3+}	Mg^{2+}	Zn^{2+}
الأسيتات	0.5	2.2				0.5	1.0
غلايسين	1.4	5.2	8.2	4.3	10.0	3.5	5.2
سيترات	3.5	4.4	6.1	3.2	11.9	2.8	4.5
طرطرات	1.8		3.2		7.5	1.4	2.7
غلوكونات	1.2		18.3			0.7	1.7
بيروفوسفات	5.0		6.7		22.2	5.7	8.7
ATP	3.6	4.6	6.1			4.0	4.3
EDTA	10.7	16.2	18.8	14.3	25.7	8.7	16.5

15.8 عوامل النشاط – السطحي Surface-Active Agents

تُستعمل عوامل النشاط السطحي الموجودة في الطبيعة (Tensides) التـــي يضم (الجدول 16.8) بعضاً منها في تصنيع الأغذية عندما يراد خفض التوتر السطحي، كما في إنتاج واستقرار جميع أنماط التبعثرات الغروية الموجودة في (الجدول 17.8).

الجدول 16.8: عوامل خفض التوتر السطحي في الأغذية

I. العوامل الطبيعية

A. الأيونات: البروتينات (قارن 6.3.4.1)، الغرويات المائية (الصمغ العربـــي (قارن 2.5.4.4.4)، فوسفوليبيدات (ليستين، قارن 1.1.4.3)، حموض الصفراء.

B. المواد المتعادلة: غلايكوليبيد (قارن 2.1.4.3)، سابونينات.

II. العوامل الصنعية

A. الايونات: ستياريل-2-لاكتالات، Datem، Citrem (قارن الجدول 24.8).

B. المواد المتعادلة: أحادي وثنائي أسيل غليسيريد واستراتها مع حمض الخل وحمض لاكتيك. استرات السكروز مع الحموض الدهنية، استرات السوربيتان مع الحموض الدهنية، استرات بولي أوكسي أتيلين سوربيتان مع الحموض الدهنية. بولي غليسيرول – بولي ريسينولات (PGPR).

يدخل ضمن أنماط التبعثر الغروية المستحلبات والرغاوى والأيروسول والمعلقات (الجدول 18.8). وفي جميع الحالات هناك نظام التبعثر طور خارجي مستمر وطور داخلي غير مستمر متبعثر. والمستحلبات ذات أهمية خاصة وسوف تشرح بالتفصيل.

الجدول 17.8: أمثلة من استخدامات عوامل الاستحلاب في صناعة الأغذية

الاستخدام في إنتاج	التأثير
مارغرين	ثبات مستحلب ماء في الزيت
مايونيز	ثبات مستحلب زيت في الماء
بوظة	ثبات مستحلب زيت في الماء، إعطاء قوام جاف
النقانق	منع فصل الدهون
الخبز ومنتجات المخابز	تحسين قوام اللب، وحجم الناتج المخبوز، تثبيط تراجع النشا (بيات الخبز)
الشوكولا	تحسين الخواص الريولوجية، تثبيط ازهرار الدهن،
المساحيق الذوابة	الذوبانية
مستخلصات البهارات	الذوبانية

الجدول 18.8: نظم التبعثر

النوع	الطور الداخلي	الطور الخارجي
مستحلب	سائل	سائل
رغاوي	غازي	سائل
ضَبُوب	سائل أو صلب	غازي
معلقات	صلب	سائل

1.15.8 المستحلبات Emulsions

المستحلبات نظم تبعثر، مكونة عادة من سائلين لا يمتزجان في بعضهما. وعندما يكوّن الماء الطور الخارجي والزيت الطور الداخلي يعد المستحلب بأنه مستحلب "زيت في الماء" (o/w). وعندما يحدث العكس، أي يتبعثر الماء في الزيت يتكون مستحلب "ماء في الزيت"، ومن أمثلتها في الأغذية الحليب (o/w)، الزبدة (w/o)، مايونيز (o/w).

يختلف المظهر المرئي للمستحلب على قطر القطيرة، فإذا كان قطرها بين 100-0.15 µm يظهر المستحلب عكراً - حليبياً، وهذا يقارن مع المستحلبات الميكروية (قطر قطيراتها 0.15-0.0015 um) التـي تظهر شفافة وتعد أكثر ثباتاً لأن سرعة الترسيب تعتمد على قطر القطيرة (الجدول 19.8).

يقوم كل مستحلب على بعثرة كمية محدودة من الطور الداخلي، أي له سعة محدودة وعندما نصل إلى الحد الأقصى فإن إضافة المزيد تؤدي إلى تخرب المستحلب. تختلف المستحلبات في سعاتها وفي المتثابتات الأخرى ويمكن قياسها بدقة ضمن شروط دقيقة معيارية.

الجدول 19.8: معدل سرعة الترسب (V) كتابع لقطر القطيرة (d)

d (ميكرومتر)	v (سم/24سا)
0.02	3.75×10^{-4}
0.2	3.76×10^{-2}
2	3.76
20	3.76×10^{2}
200	3.76×10^{4}

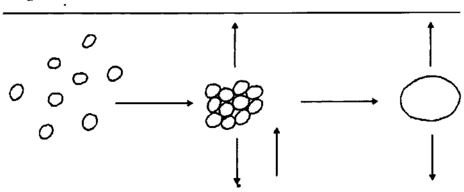
2.15.8 عمل المستحلبات Emulsifier Action

1.2.15.8 البنية والنشاط Structure and Activity

يمكن تكوين المستحلبات والعمل على استقرارها بمساعدة عامل استحلاب ملائم، الذي يعتمد نشاطه على بنيته الجزيئية،

وفيها نجد جزءاً محباً للدهون أو كارهاً للماء ويتصف بذوبانية جيدة في الطور اللامائي مثل الزيت أو الدهن، وجزءاً قطبياً أو محب للماء وهو ذواب في الماء. ويتكون الجزء الكاره للماء عادة من سلسلة طويلة من ثمالة الألكيل، بينما يتكون الجزء المحب للماء من مجموعة قابلة للتأين أو من عدد من مجموعات الهيدروكسل أو بولي غلايكول أثير.

يقوم عامل الاستحلاب بتخفيف التوتر السطحي، في النظم التـــي لا تذوب في بعضها، مثل نظام زيت/ماء، ويتوضع في السطح البينـــي. وهو يسهل إذا كان التركيز خفيفاً جداً التوزيع الدقيق لأحد الطورين في الآخر. وتقوم عوامل الاستحلاب بمنع القطيرات، فور تشكلها، من التجمع والالتحام، أي تجمعها في قطرة وحيدة كبيرة (الشكل 13.8).

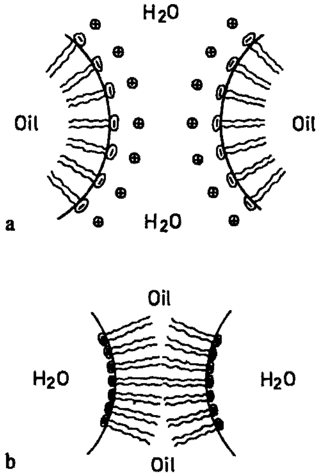


الشكل 13.8: التغيرات الحادثة في المستحلب. *1* تبعثر القطيرات في الطور المستمر. *2* تشكل القطيرات تجمعاً. تؤدي زيادة قطر الجسيمات في تسريع ترسيبها أو تعويمها. *3* الالتحام. تتجمع القطيرات إلى قطيرات أكبر، وأخيراً يتشكل طوران مستمران، ويتهدم المستحلب.

تقوم عوامل الاستحلاب الأيونية بتثبيت مستحلبات o/w بالشكل الآتـــي (الشكل a14.8). ويذوب في السطح الفاصل بين الطورين الجزء الألكيلي في قطيرة الزيت، بينما تبرز المجموعات النهائية القطبية إلى الوسط المائي، وتتدخل أيونات معاكسة مؤدية إلى تشكيل طبقة مزدوجة من الكهربائية الساكنة، تمنع القطيرات من التجمع.

تقوم عوامل الاستحلاب اللاأيونية والمتعادلة بتوجيه نفسها على سطح قطيرة الزيت بشكل يكون فيه النهاية القطبية بارزة في اتجاه الطور المائي. يتم في مستحلبات o/w منع القطيرات من الالتحام عبر بناء "قشرة مائية" حول المجموعات القطبية.

يتطلب التحام قطيرات الماء في مستحلب w/o أولاً قيام جزيئات الماء باختراق الطبقة المزدوجة الكارهة للماء التـــي كونتها جزيئات العامل المستحلب. (الشكل b14.8)، ويمكن إنجاز هذا الفعل عندما تتوفر الطاقة اللازمة لتمزيق تآثرات عامل المستحلب الكارهة للماء.



الشكل 14.8: ثبات المستحلب، **a** نشاط عامل الاستحلاب الأيونـــي في مستحلب زيت في ماء. **b** نشاط عامل الاستحلاب غير الأيونـــي في مستحلب ماء في زيت. ○ المجموعات القطبية و~ الزيت اللاقطبـــي في عامل الاستحلاب.

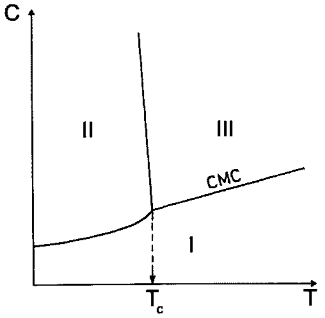
يزداد ثبات المستحلب عندما تقوم المادة المضافة بتقليص تحرك القطيرات. وهذا هو أساس التأثير المثبت الذي تقوم به الغرويات المائية (قارن 3.4.4) في مستحلبات o/w، لأنها تزيد لزوجة الطور الخارجي المائي.

يؤثر ارتفاع درجة الحرارة سلباً على ثبات المستحلبات، ويمكن تطبيق الحرارة حيثما يراد تخريب أي مستحلب، حيث تستخدم درجات حرارة مرتفعة مع التحريك أو الخفق أو الضغط (يطبق الهدم الميكانيكي للطبقة الرقيقة للسطح البينـــي كما في صناعة الزبدة، قارن 3.3.2.10). من الطرق الأخرى لخفض ثبات المستحلبات إضافة أيونات تؤدي إلى انهيار الطبقة المزدوجة الكهرساكنة، أو الحلمهة لهدم عامل الاستحلاب.

2.2.15.8 تركيز المُذَيْلَة الحرج (CMC)، اعتدال البنية الأليف للمذيب

Critical Micelle Concentration (CMC), Lyotropic Mesomorphism

يتناقص التوتر السطحي للمحلول المائي لعامل استحلاب من النوع زيت/ماء إلى مستوى تركيز المذيلة الحرج (CMC) لأنه تابع لتركيز عامل الاستجلاب. وفوق هذه القيمة المحدودة يتجمع عامل الاستحلاب بصورة عكوسة ليعطي مذيلات كروية، ولا يتغير التوتر السطحي إلا قليلاً. لذلك كانت قيمة CMC من خصائص عامل الاستحلاب، والتـــي تتناقص مع زيادة الجزء الكاره للماء في الجزيء، وتتأثر بالحرارة، قيمة pH، وتركيز الإلكتروليتات.



الشكل 15.8: ذوبانية عامل استحلاب في الماء. الأحداث *العمودي*: التركيز، الأحداث *الأفقي*: درجة الحرارة. I: محلول، II: بلورات، III: مُذيلات، T_c: درجة الحرارة الحرجة للمذيلة.

تسمى درجة الحرارة التـــي تصل فيها ذوبانية عامل الاستحلاب تركيز المذيلة الحرج (CMC) بدرجة حرارة المذيلة الحرج (Tc، نقطة Krafft)، حيث توجد البلورات والمذيلات وعامل الاستحلاب في حالة توازن (الشكل 15.8). لا يستطيع عامل الاستحلاب أن يشكل مذيلات إذا كان في درجة حرارة أقل من T_c، أي أنه يعتمد على بنية ثمالات الحمض الدهنـــي في الليستين (الجدول 20.8).

الجدول 20.8: تأثير ثمالات الحمض الدهنـــي على درجة الحرارة الحرجة T_c لمزيلة الليسيتينات

الحمض الدهنـــي	T_c (C°)
12:0	0
14:0	23
16:0	41
18:0	58
18:1	−20

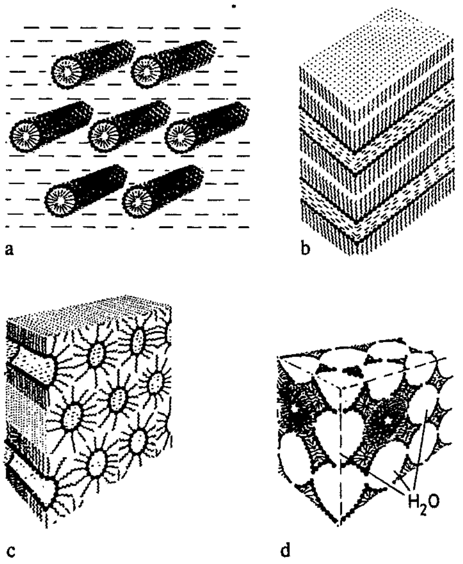
عوامل الاستحلاب ذات بنيات معتدلة أليفه للمذيب، أي أنها تشكل أحد أشكال البلورات السائلة للأطوار المتوسطة، اعتماداً على محتوى الماء ودرجة الحرارة (يشاهد ذلك في الرسم في الشكل 16.8):

سداسي الوجوه Hexagonel I: هو ناتج من التجمعات الاسطوانية من جزيئات عامل الاستحلاب، حيث توجه المجموعات القطبية نحو الطور المائي الخارجي.

الصفائحي Lamallar: طبقة صفائحية مزدوجة من عامل الاستحلاب مفصولة عن بعضها بطبقة مائية رقيقة.

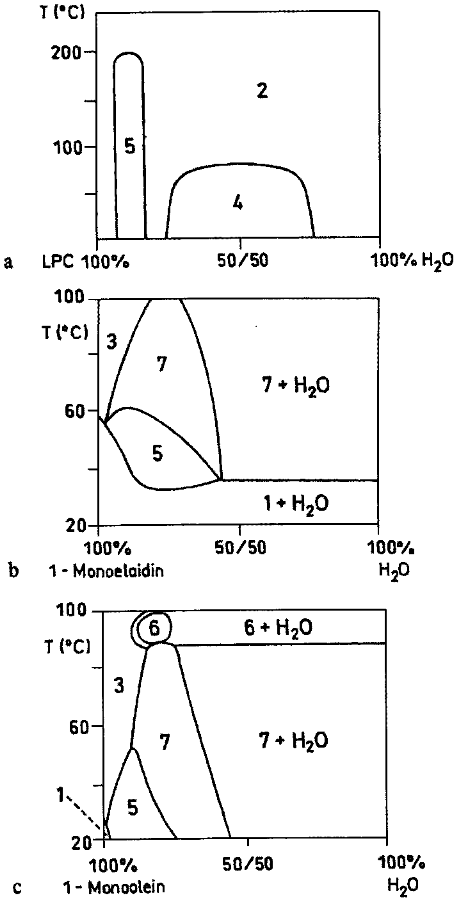
سداسي الوجوه Hexagonal II (سداسي وجوه منقلب) تجمع اسطوانـــي من جزيئات عامل الاستحلاب، حيث توجه فيه المجموعات القطبية نحو الطور المائي الداخلي.

الشكل المكعب: شكل هيئة مكعب يتوسط وجوهه تجمع مائي ضمن مِطْرَس من جزيئات عامل الاستحلاب، وتوجه المجموعات القطبية نحو الماء.



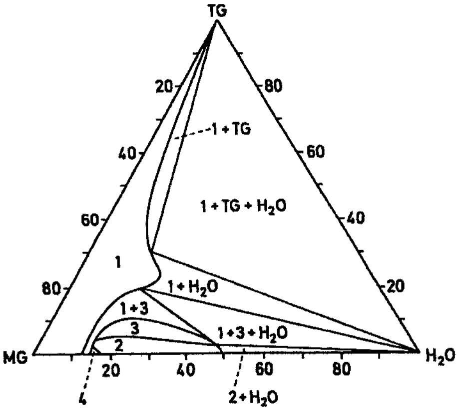
الشكل 16.8: ألفة عوامل الاستحلاب للمذيب في الأطوار المعتدلة (a) سداسي وجوه I، (b) طبقات، (c) سداسي وجوه II، (d) مكعب. عامل استحلاب ماء.

تُري رسومات الأطوار أن وجود الطور الوسطي خاضع عملياً لدرجة الحرارة ومحتوى الماء. يَظْهرُ في مخطط الطور لمستحلب زيت في الماء o/w، ليزوليسيتين (الشكل a17.8) والمذيلات والصفائحُ وطورُ سداسي الوجوه. يتبلور عامل استحلاب ماء في زيت w/o، 1-مونو اليادين (الشكل b17.8) بدرجة حرارة تحت 30°م، وتتشكل أولاً تعديلات للشكل β، وتتحول إلى شكل β أكثر ثباتاً، والذي لا يمتلك أي صفات للاستحلاب، وهذا على خلاف مع الشكل α. أما 1-مونو اليادين المنصهر فيشكل مستحلب ميكروئي بوجود ماء قليل، وعند وفرة الماء تتشكل أطوار وسطية مكعبية وصفائحية. أي عند انصهار 1-مونو اليادين (الشكل c17.8) يظهر طور وسطي سداسي وجوه منقلب.



الشكل 17.8: رسومات ثنائية الطور لنظام عامل استحلاب/ماء. **(a)** ليزوليستين، **(b)** 1-مونوايليادين، **(c)** 1-مونوأولين.
1 بلورات، *2* مذيلات، *3* مستحلب ميكروئي، *4* سداسي وجوه I، *5* صفحائي، *6* سداسي وجوه II، *7* مكعب.

تُبين الأطوار لمستحلبات الغذاء بسيطة التكوين، التـــي توجد في درجة حرارة معينة اعتماداً على التركيب، مخططاً لطور ثلاثي (الشكل 18.8).



الشكل 18.8: رسم ثلاثي الطور لنظام أحادي غليسريد (زيت عباد الشمس /ماء/ زيت الصويا) في الدرجة 40°م (بحسب *Larsson* and *Dejmel*، 1990). *1* مستحلب ميكروئي، *2* مكعب، *3* سداسي وجوه II، *4* طبقات.

3.2.15.8 قيمة HLB Value

عندما يملك عامل استحلاب مجموعة محبة للدهون قوية ومجموعة محبة للماء ضعيفة فهو ذواب في الزيت ويقوم بصورة مفضلة بتثبيت مستحلب ماء في الزيت، والعكس صحيح. هذه الحقيقة أدت إلى تطوير معيار يمكن بموجبه تقويم قوة أو نشاط المجموعات المحبة للماء والمحبة للدهون في عوامل الاستحلاب، وتسمى بقيمة *HLB* (أي ميزان المحب للماء - المحب للدهون)، ويمكن تحديدها من ثوابت العزل الكهربائي للمادة الخافضة للتوتر السطحي. ويمكن حسابها لاسترات الحموض الدهنية لكحولات متعددة الهيدروكسيل كما يلي:

$$HLB = 20\left(1 - \frac{Sv}{AV}\right) \qquad (40.8)$$

حيث SV = قرينة التصبن للمستحلب AV = قرينة حموضة الحمض المفصول.

ويمكن حساب HLB اعتماداً على أعداد المجموعات التجريبية (الجدول 21.8) باستعمال المعادلة:

HLB = مجموع (عدد مجموعات المحبة للماء) - مجموع (عدد مجموعات الكاره للماء) + 7 (41.8)

الجدول 21.8: أعداد المجموعة N_H و N_L لحساب رقم HLB.

مجموعة محبة للماء	N_H	مجموعة محبة للدهن	N_L
$-OSO_3^-, Na^+$	38.7	$-\overset{\vert}{C}H-$	0.475
$-SO_3^-, Na^+$	37.4	$-CH_2-$	0.475
$-COO^-, Na^+$	21.1	$-CH_3$	0.475
$-COO^-, K^+$	19.1	$=CH-$	0.475
حلقة سوربيتان	6.8	$-\underset{CH_3}{\underset{\vert}{C}}H-CH_2-O-$	0.15
استر	2.4		
$-COOH$	2.1		
$-OH$ (free)	1.9	حلقة بنزين	1.662
$-O-$	1.3		
$-(CH_2-CH_2\text{-}O)-$	0.33		

يوجد في (الجدول 22.8) بعض الأمثلة التـــي تبين التوافق الجيد بين قيم HLB المحسوبة والمعينة تجريبياً.

الجدول 22.8: قيم ميزان المحب للماء والمحب للدهون (HLB) لبعض عوامل خفض التوتر السطحي

Compound	HLB-value	
	Found	Calculated
Oleic acid	1.0	
Sorbitol tristearate	2.1	2.1
Stearyl monoglyceride	3.4	3.8
Sorbitol monostearate	4.7	4.7
Sorbitol monolaurate	8.6	
Gelatin	9.8	
Polyoxyethylene sorbitol tristearate	10.5	10
Methylcellulose	10.5	
Polyoxyethylene sorbitol monostearate	14.9	
Polyoxyethylene sorbitol monooleate	15.0	15
Sodium oleate	18.0	
Potassium oleate	20.0	

تعطينا قيم HLB دلالة أولية على الاستعمال الصناعي (الجدول 23.8). ويلزم للحصول على تفاصيل للخصائص توفر معرفة شاملة عن احتمال تآثرات عامل الاستحلاب مع المكونات الكثيرة للمستحلب الغذائي، وهذا غير متوفر. مما يستدعي استعمال عوامل الاستحلاب وفقاً للمعطيات التجريبية.

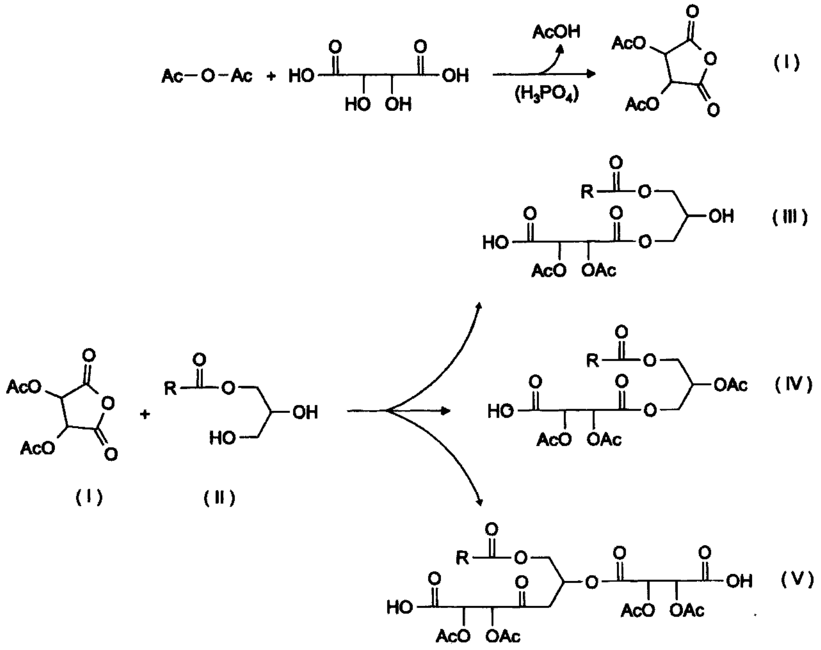
لقد لوحظ في عوامل الاستحلاب المتعادلة أن درجة تميه المجموعات القطبية يتناقص مع ارتفاع درجة الحرارة ويزداد معها تأثير مجموعات المحبة للدهون. ولذلك يحدث انقلاب في الطور w/o → o/w. وتسمى درجة الحرارة التـــي يحدث فيها هذا الانقلاب بدرجة حرارة الانقلاب.

الجدول 23.8: قيم HLB وعلاقتها بتطبيقاتها الصناعية

مجال HLB	التطبيقات
6-3	عوامل استحلاب لنظم الماء في الزيت
9-7	مرطبات
18-8	عوامل استحلاب لنظم زيت في الماء
18-15	استقرار العكر

3.15.8 عوامل الاستحلاب الصنعية Synthetic Emulsifiers

ينتج في العالم اليوم ما بين 200,000-150,000 طن من عوامل الاستحلاب، وتشكل أحادي وثنائي أسيل غليسيريد ومشتقاتها الجزء الأكبر، أي نحو 75% منها. يوجد ضمن عوامل الاستحلاب الصنعية سلاسل من المركبات غير الأيونية، بخلاف المركبات الأيونية، فإن عوامل الاستحلاب غير الأيونية لا تعرض للخطورة تخفيض فعالية الوجيهة (سطح فاصل) من خلال تشكل أملاح مع مكونات الأغذية. يخضع استعمال عوامل الاستحلاب إلى تشريعات قانونية، وهذه تختلف من بلد إلى آخر، ولكن عوامل الاستحلاب الصنعية في الفقرات الآتية مستعملة في أنحاء العالم.



(42.8)

1.3.15.8 أحادي، ثنائي أسيل غليسيريد ومشتقاتها Mono-, Diacylglycerides and Derivatives

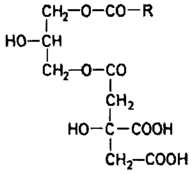
يستعمل أحادي وثنائي أسيل غليسيريد مع بعضهما كخليط في أغلب الأحوال، ويُنتجان كما وصف بالفقرة 2.2.3. وينتج منهما بالاشتقاق عوامل استحلاب ذات نشاطات خاصة (قارن الجدول 24.8)، وكنتيجة لاحتمالات التفاعل المختلفة لمركبات البداية يحصل على مركبات معقدة من هذه العملية، وكمثال على ذلك استر ثنائي أسيل حمض طرطريك لأحادي غليسيريدات المسمى DATEM، الذي يعطي زيادة في حجم بسكويت القمح إذا وضع بتركيز 0.3% من وزن الدقيق. لإنتاج

عامل الاستحلاب هذا يسخن بلا ماء حمض الخل مع حمض الطرطر، ويتشكل بلا ماء ثنائي أستيل حمض الطرطر (I في الصيغة 8.43) عند إزالة حمض الخل بالتقطير. يتحول المركب I إلى DATEM عندما يتفاعل مع أحادي أسيل غليسيريد (II). وفي وجود سلسلة من الحموض الدهنية من 6:0 إلى 22:0 مثل (9) 18:1، (9,12) 18:2، ويصل نشاط DATEM الخبزي إلى أقصاه بوجود حمض ستياريك كثمالة أسيلية. أما DATEM المنتج من ثنائي أسيل غليسيريد ويحتوي ثمالات أسيل من 10:0 إلى 18:0 فيعطي جزءاً بسيطاً من النشاط. يظهر عند تحضير DATEM عشرة مكونات، الناتج الرئيسي فيها (الصيغة III في 43.8) يعطي أكبر زيادة في حجم الرغيف الأبيض، يلية المركبات IV وV.

الجدول 24.8: عوامل الاستحلاب المشتقة من مزائج أحادي وثنائي أسيل غليسيريد.

الاسم تأستر أحادي وثنائي غليسيريد مع		رقم EU	تفاعل مزائج من أحادي وثنائي أسيل غليسيريد مع
حمض الخل (أحادي وثنائي غليسيريد مع الأسيتات)	Acetem	E477a	بلا ماء حمض الخل
حمض لاكتيك	Lactem	E472b	حمض لاكتيك
حمض سيتريك	Citrem	E472c	حمض سيتريك
أحادي أسيتيل مع ثنائي أسيتيل حمض الطرطر	Datem	E472e	حمض الطرطر مع بلا ماء حمض الخل

وهذا على خلاف *acetem* و*lactem*، فإن citrem هو حمض (الصيغة 43.8).



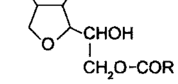
(43.8)

2.3.15.8 استرات السكر Sugar Esters

ويحصل على أسترات السكر من ضمن طرق أخرى، منها نقل استرة لأسترات الميتيل للحموض الدهنية (14:0، 16:0، 18:0 و/أو حمض 18:1، مضاعف الرابطة في الموقع 9) مع سكروز ولاكتوز. وإن الناتج من أحادي وثنائي الاسترات عديمة الطعم والرائحة. وهي تعطي مجالاً من HLB بين 7-13، اعتماداً على بنيتها، وتستعمل في تثبيت مستحلبات زيت في الماء، أو في تثبيت بعض المساحيق الغذائية سريعة الذوبان.

3.3.15.8 استرات السوربيتان مع الحموض الدهنية Sorbitan Fatty Acid Esters

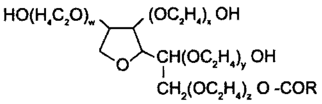
تستخدم استرات السوربيتان (قارن 6.4.1.19) مع الحموض الدهنية (Span's) لتثبيت مستحلبات الماء في الزيت. يستعمل ثلاثي ستيارات السوربيتان في إنتاج الشوكولاه لتأخير تشكل الأزهرار.



(44.8)

4.3.15.8 استرات السوربيتان متعدد أوكسي اثيلين Polyoxyethylene Sorbitan Esters

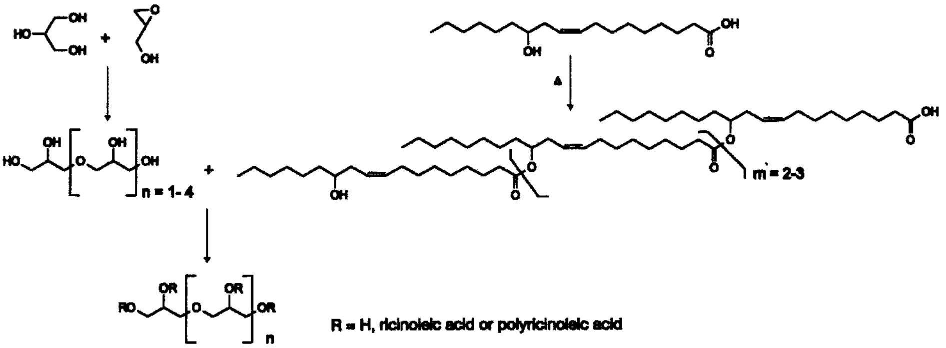
تدخل مجموعة متعدد أوكسي اتيلين إلى الجزيء لزيادة الخاصية المحبة للماء لاسترات السوربيتان. ويُستخدم متعدد ايثيلين سوربتان أحادي الاسترات في تثبيت مستحلبات زيت في ماء.



(45.8)

5.3.15.8 بولي غليسيرول – بولي ريسينولات Polyglycerol - Polyricinoleate (PGPR)

يتم في إنتاج عامل الاستحلاب PGPR (قارن الصيغة 46.8) أولاً تخليق غليسيرول أوليغومير عبر اتصال 3,2-ابوكسي-1-بروبانول (glycid) إلى غليسيرول، مع تزامن ذلك مع استرة جزيئات حمض ريسينوليك مع بعضها في ظروف من الحرارة متحكم بها. وفي المرحلة الثالثة يتأستر غليسيرول أوليغومير مع الأستر المتعدد من حمض ريسينوليك.



(46.8)

يتميز عامل الاستحلاب هذا بتركيب كيميائي شديد التعقيد: بعيداً عن وجود أنواع الاسترات المختلفة، يوجد غليسيرول أوليغومير وحمض ريسينوليك الحر. يستعمل PGPR مع الليسيتين في إنتاج الشوكولا، لأنه يزيل تماماً نقطة الجريان لكتلة الشوكولا المصهورة، ولكنه لا يخفض اللزوجة إلا بصعوبة.

6.3.15.8 ستياريل-2-لاكتيلات Stearyl-2-Lactylate

تعطي استرة حمض ستياريك مع حمض لاكتيك، بوجود هيدروكسي الكالسيوم أو الصوديوم، مزيجاً من أملاح الصوديوم أو الكالسيوم ستياريل لاكتيلات، والمركب الرئيسي هو ستياريل-2-لاكتيلات.

$$CH_3-(CH_2)_{16}-CO-O-\underset{}{\overset{CH_3}{|}}{CH}-CO-O-\overset{CH_3}{|}{CH}-COO^{\ominus}NA^{\oplus} \quad (47.8)$$

يعمل الحمض الحر كعامل استحلاب لـ ماء في زيت، بينما يعمل الملح عامل استحلاب لنظام زيت في ماء. وتبلغ قيمة HLB للملح الصودي 9-8 والملح الكالسيوم 7-6. يستخدم الملح الصودي لتثبيت مستحلب زيت في ماء، الذي عُرض لدورات متكررة من التحميد وإزالته.

16.8 بدائل الدهون Substitutes for Fat

يبلغ مدخول الطاقة الآتية من الأغذية، في البلدان الصناعية المتطورة، حداً أعلى من الاحتياجات الفيزيولوجية للجسم، ولتجنب تبعات ذلك، ومنها الوزن الزائد والسمنة، جرت محاولات لاستبدال الدهون في الأغذية، المصدر الرئيسي للطاقة. وفي الحقيقة للدهون في الأغذية وظائف عديدة لا يمكن أن تعطيها حقها البدائل، ولهذا السبب عرضت مواد مختلفة كحل جزئي، وتقسم هذه البدائل إلى مجموعتين اعتماداً على منشئها:

- بدائل طبيعية (الدهن المحاكي)
- بدائل صنعية (بدائل الدهن، استعاضة الدهن).

1.16.8 الدهن المحاكي Fat Mimetics

1.1.16.8 البروتينات مجهرية الجسيمات Microparticulated Proteins

يعتمد الشعور الفموي للمواد على تركيبها الكيميائي وعلى حجم الجسيمات، فنشعر بجسيمات البروتين، إذا كان قطرها أكثر من 8 µm كأنها رمل، وتلك التـــي قطرها بين 8-3 µm كأنها مسحوق، والتـــي قطرها 3-0.1 µm كأنها قشدي، ونشعر كأنها ماء إذا قطرها أقل من 0.1 µm ، ولذلك فمن الممكن الحصول على شعور الذوبان في الفم من قبل كريات البروتين عند إجراء تجزئة ميكروئية لمركّز البروتين للحصول على جسيمات أبعادها 0.3-0.1 µm. ولتحقيق ذلك نقوم عملياً بتعريض مركّز ألبومين البيض، والكيزين، وبروتين المصل إلى ضغط ودرجات حرارة مختلفة، بعدها يطحن البروتين بقوى قص عالية. ويعطي التبريد السريع إلى 1-4°م قشدة كثيفة.

وتعد هذه البدائل مناسبة لمنتجات الحليب (البوظة، والحلوى... الخ) التـــي لا تتعرض لحرارة عالية. وفي الواقع يستبدل 3غ دهن بـــ 3غ من البديل المنتفخ (1غ بروتين + 2غ ماء)، أي استبدال 27 kcal بـــ 4 kcal.

2.1.16.8 الكربوهيدرات Carbohydrates

تستعمل بوليمرات الكربوهيدرات بدائل للدهون، فهي لا تهضم في الأمعاء الدقيقة وتصنف أليافاً، ولكن عدداً منها يتدرك بالبكتريا الموجودة في الأمعاء الغليظة مع تشكل حموض دهنية قصيرة السلسلة (4:0, 3:0, 2:0) تمتص وتعطي طاقة بمعدل 2 kcal/g، وهذا يضيف إلى ما تعطيه الكربوهيدرات المهضومة. وتحسب الطاقة التـــي تعطيها المواد الليفية التـــي تحل مكان الدهون، مقدرة كيلوكالوري/غ، كالتالي: نخالة القمح (1.5)، نخالة الشعير (0.9)، نخالة الشوفان (0.1)، ألياف التفاح (1.6)، نخالة الصويا (0.7)، ألياف البازلاء (0.2). ويجب الانتباه إلى طعم التحضيرات الغذائية الناتجة عند القيام بإنتاج الأغذية. وتشمل الكربوهيدرات المستعملة كبدائل للدهن، أنواع النشا المقاوم (قارن 6.14.4.4.4) التـــي يمكن أن يَتَشَكّل خلال تراجع النشا (Retrogradation)، ويوجد أيضاً في بعض الفاكهة مثل الموز. وتلعب دوراً في هذا السياق بوليمرات الفركتوز (قارن 1.22.4.4.4) والبكتين (قارن 13.4.4.4) والنشا المعدّل والسيللوز مثل كربوكسي ميتيل سللوز (2.17.4.4.4).

نحصل من نشا الذرة على أليغوسكاريد غير حلو الطعم، يسمى مالتودكسترين، DE5، الذي يذوب تماماً في الماء الساخن، ويعطى عند تبريده هلامه لها قوام زيت الطعام، وبالتالي يمكنها أن تقوم باستبدال جزء من الدهن، كما في المارغرين حيث تخفض 35% من كمية الطاقة.

2.16.8 بدائل الدهون الصنعية Synthetic Fat Substitutes

يمكن القيام بتصنيع بدائل الدهون غير ذات كفاءة حرارية اعتماداً على الأسس الآتية:

- استعاضة الغليسيرول بالكحولات الأخرى.
- استعاضة الحموض الدهنية المألوفة بحموض متشعبة السلسلة، متعددة الأساس، أو بحموض خاصة طويلة السلسلة.
- إدخال روابط استرية معكوسة (دهون خلفية).
- استعمال الرابطة الاثيرية بدلاً عن الرابطة الاسترية.

1.2.16.8 بولي استرات الكربوهيدرات Carbohydrate Polyester

يعطي تفاعل السكريات الأحادية وقليل وعديدات السكريد مع الحموض الدهنية مركبات تشبه الدهون. وعامةً فإن مواد البداية هي سكـــروز على شكل اسيتات والذي يُصهر مع الكيل استرات بوجود معادن قلوية. يجب أن تكون درجة الاسترة

للسكروز عالية وإلا تعرضت الروابط الاسترية إلى الحلمهة في القناة الهضمية. أفضل منتج معروف هو *Olestra®*، وبه 6-8 مجموعات OH مؤسترة بالحموض الدهنية 8:0-12:0، وهو مركب عديم الطعم، وثابت حرارياً، لذلك يمكن تعريضه للحرارة الشديدة كما تعرض دهون الغذاء خلال الخبز والقلي.

2.2.16.8 الدهون الخلفية Retrofats

يتكون هذا النوع من الدهون من استرات حموض أساسية متعددة مع كحولات طويلة السلسلة. ومن الحموض: مالونيك، سيتريك، بروبان، 1,2,3-ثلاثي كربوكسيليك، بوتان، 1,2,3,4-رباعي كربوكسيليك.

17.8 عوامل الثخانة، بانيات الهلام، مثبتات Thickening Agent, Gel Builders, Stabilizers

هناك عدد من عديدات السكريد وأشكالها المعدّلة قادرة على زيادة لزوجة النظام، حتـــى لو كانت بتركيز منخفض، وتشكل هلامات، وتثبت مستحلبات أو معلقات أورغاوى، ولها نشاط كمثبطات للبلورة (كما في الحلوى والآيس كريم)، وتعد أيضاً ملائمة كمحفظة للعبير، ويحتاج إليها على الغالب في الأغذية المجففة. تجعل جميع الخصائص السابقة من عديدات السكريد مضافات غذائية هامة في تصنيع الأغذية وخزنها. وقد جاء ذكر المركبات الهامة منها مع خصائصها واستخداماتها بالتفصيل في فصل الكربوهيدرات. ويذكر هنا أن الجلاتين من ضمن البروتينات المستعملة بكثرة في المنتجات الغذائية (قارن 1.3.2.3.12).

18.8 المُرطِّبات Humectants

تتصف بعض عديدات الأول (1,2-بروبان ديول، غليسيرول، مانيتول، سوربيتول) بأنها ماصة للماء متميزة وتقوم بدور مرطبات، أي أنها مضافات تستبقي الرطوبة في الأغذية والطراوة وتثبط البلورة. ويحتاج إليها في الغالب في منتجات الحلوى. ويقوم غليسيرول أو السوربيتول عندما يضاف إلى الخضار المهروسة أو الفاكهة أو في إنتاج مساحيق غذائية أخرى وقبل المرحلة النهائية للتجفيف، بتحسين خصائص الأمهاء للمنتجات المجففة.

19.8 عوامل مضادة للتكتل Anticaking Agents

تميل بعض منتجات الأغذية، مثل ملح الطعام، والتوابل مع الملح (مثل مزيج من مسحوق البصل والثوم مع ملح الطعام)، الخضار المجففة، ومسحوق الفاكهة، ومساحيق الشوربات والمرق، ومسحوق الخبيز، إلى التكتل لتعطي كتلاً صلبة. ويمكن تجنب التكتل باستعمال أي نوع من المركبات التـــي تقوم إما بامتصاص الماء وإما بتوفير طبقة رقيقة كارهة للماء واقية. ومن العوامل المضاده للتكتل هكساسيانوفيرات الصوديوم، البوتاسيوم، الكالسيوم، (II) سيليكات الكالسيوم والمغنـــزيوم، فوسفات ثلاثية الكالسيوم، كربونات المغنـــزيوم.

20.8 عوامل التبيض Bleaching Agents

يستعمل التبيض أساساً في إنتاج الدقيق. ويزال اللون الأصفر الذي تعطيه أشباه الكروتين بالأكسدة التـــي يَقوم بها عدد من المركبات التـــي تضفي على الدقيق إضافة إلى التبيض تحسن في الجودة الخبيزية. ومن الأمثلة على بعض عوامل التبيض المنتشرة والمعتمدة Cl_2، ClO_2، NOCl، NO_2 وN_2O_4. يمتلك إنزيم ليبوأوكسيجيناز نشاطاً قوياً في التبيض.

21.8 عوامل الترويق Clarifying Agents

يتشكل في بعض المشروبات كعصائر الفاكهة والبيرة أو النبيذ عكر وراسب يُسببها اكتناف مركبات الفينول، البكتينات والبروتينات. وتعد عيوباً يجب إصلاحها بإتباع (a) تهدم إنزيمي جزئي للبكتينات والبروتينات، (b) إزالة مركبات الفينول بمساعدة الجيلاتين، ومساحيق متعدد الأميد، ومتعدد الفينيل والبيروليدين (c) إزالة البروتين بالبنتونايت أو التنين. يتكون البنتونايت من سيليكات الألومنيوم المائية $Al_2SiO_9(OH)_x$ مع كميات متغيرة من أملاح الحديد والكالسيوم والمغنــــزيوم.

22.8 الغازات الطاردة والمحصنة Propellants, Protective Gases

الأغذية حساسة للأكسدة والفساد الميكروبــــي، ويمكن أن تخزن في جو من غاز محصن أو مزيج غازي (N_2، CO_2، CO،...الخ، التخزين في الجو المعدّل أو جو التحكم). وتعد هذه الطريقة مناسبة لإطالة عمر صلاح الأغذية للاستهلاك.

توضع الأغذية السائلة ضمن عبوة مضغوطة باستعمال غازات طاردة، حيث يخرج الغذاء السائل من العبوة عندما نحتاجه على هيئة كريم أو هيئة معجون (كتشب، الجبنة القشدية) أو رغوة (القشدة المخفوقة)، أو رذاذ ناعم (مستخلص الأعشاب أو البهارات في الزيت، سائل دخان الشواء). والغازات الطاردة المستعملة هي N_2، N_2O، CO_2.

يفضل استعمال غاز N_2، نظراً لانخفاض ذوبانيته في الماء، كغاز طارد وعندما لا نرغب بالحصول على رغاوى، كما في حالة الكتشب. ويفضل استعمال غازات أخرى مثل N_2O وCO_2 للحصول على رغاوى (القشدة المخفوقة، لذوبانيتها الجيدة في الماء.

23.8 المراجع

Anonymus: Fat substitute update. Food Technol. *44* (3), 92 (1990)

Ariyoshi, Y., Kohmura, M., Hasegawa, Y., Ota, M., Nio, N.: Sweet peptides and proteins: Synthetic studies. ACS Symposium Series *450*, p. 41 (1991)

Bär, A., Borrego, F., Castillo, J., del Rio, J. A.: Neohesperidin dihydrochalcone: Properties and applications. Lebensm. Wiss. Technol. *23*, 371 (1990)

Beets, M.G.J.: Structure–activity relationships in human chemoreception. Applied Science Publ.: London. 1978

Belitz, H.-D., Chen, W., Jugel H., Treleano, R., Wieser, H., Gasteiger, J., Marsili, M.: Sweet and bitter compounds: Structure and taste relationship. In: Food taste chemistry (Ed.: Boudreau, J.C.), ACS Symposium Series 115, p. 93, American Chemical Society: Washington, D.C. 1979

Belitz, H.-D., Chen, W, Jugel, H., Stempfl, W., Treleano, R., Wieser, H.: Structural requirements for sweet and bitter taste. In: Flavour '81 (Ed.: Schreier, P.), p. 741, Walter de Gruyter: Berlin. 1981

Belitz, H.-D., Chen, W., Jugel, H., Stempfl, W, Treleano, R., Wieser, H.: QSAR of bitter tasting compounds. Chem. Ind. *1983*, 23

Birch, G.G., Brennan, J.G., Parker, K.J. (Eds.): Sensory properties of foods. Applied Science Publ.: London. 1977

Branen, A.L., Davidson, P.M., Salminen, S. (Eds.): Food Additives. Marcel Dekker: New York. 1990

Buchta, K.: Lactic acid. In: Biotechnology (Eds.: Rehm, H.-J., Reed, G.), Vol. 3, p. 409, Verlag Chemie: Weinheim. 1983

Compadre, C.M., Pezzuto, J.M., Kinghorn, A.D.: Hernandulcin: an intensely sweet compound discovered by review of ancient literature. Science *227*, 417 (1985)

Deutsche Forschungsgemeinschaft: Bewertung von Lebensmittelzusatz- und -inhaltsstoffen. VCH Verlagsgesellschaft: Weinheim. 1985

Furia, T.E. (Ed.): Handbook of food additives. 2nd edn., CRC Press: Cleveland, Ohio. 1972

Gardner, D.R., Sanders, R.A.: Isolation and characterization of polymers in heated olestra and olestra/triglyceride blend. J. Am. Oil Chem. Soc. *67*, 788 (1990)

Glandorf, K.K., Kuhnert, P., Lück, E.: Handbuch Lebensmittelzusatzstoffe. Behr's Verlag, Hamburg, 1999

Glowaky, R.C., Hendrick, M.E., Smiles, R.E., Torres, A.: Development and uses of Alitame: A novel dipeptide amide sweetener. ACS Symposium Series *450*, p. 57 (1991)

Gould, G.W. (Ed.): Mechanisms of action of food preservation procedures. Elsevier Applied Science: London (1989)

Griffin, W.C., Lynch, M.J.: Surface active agents. In: Handbook of food additives, 2nd edn. (Ed.: Furia, T.E.), p. 397, CRC Press: Cleveland, Ohio. 1972

Haberstroh, H.-J., Hustede, H.: Weinsäure. Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. edn., vol. 24, p. 431. Verlag Chemie: Weinheim. 1983

Herbert, R.A.: Microbial growth at low temperatures. In: Gould, G.W. (Ed.) Mechanism of action of food preservation procedures, p. 71. Elsevier Applied Science: London (1989)

boxylic acid surrogates: High-potency sweeteners. ACS Symposium Series *450*, p. 100 (1991)
Powrie, W.D., Tung, M.A.: Food dispersions. In: Principles of food science, part I (Ed.: Fennema, O.R.), p. 539, Marcel Dekker, Inc.: New York. 1976
Röhr, M., Kubicek, C.P., Kominek, J.: Citric acid. In: Biotechnology (Eds.: Rehm, H.-J., Reed, G.), Vol. 3, p. 419, Verlag Chemie: Weinheim. 1983
Röhr, M., Kubicek, C.P., Kominek, J.: Gluconic acid. In: Biotechnology (Eds.: Rehm, H.-J., Reed, G.), Vol. 3, p. 455, Verlag Chemie: Weinheim. 1983
Rohse, H., Belitz, H.-D.: Shape of sweet receptors studied by computer modeling. ACS Symposium Series *450*, p. 176 (1991)
Rosival, L., Engst, R., Szokolay, A.: Fremd- und Zusatzstoffe in Lebensmitteln. VEB Fachbuchverlag: Leipzig. 1978
Rymon Lipinski, G.-W. v.: Süẞstoffe und Zuckeraustauschstoffe. Lebensmittelchemie *48*, 34 (1994)
Schuster, G. (Ed.): Emulgatoren für Lebensmittel. Springer-Verlag: Berlin. 1985
Schwall, H.: Milchsäure. In: Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. ed., vol. 17, p. 1, Verlag Chemie: Weinheim. 1979
Shallenberger, R. S., Acree, T.E.: Chemical structure of compounds and their sweet and bitter taste. In: Handbook of sensory physiology, Vol. IV, Part 2 (Ed.: Beidler, L.M.), p. 221, Springer-Verlag: Berlin. 1971
Shallenberger, R. S.: The AH, B glycophore and general taste chemistry. Food Chem. *56*, 209 (1996)
Souci, S.W., Mergenthaler, E.: Fremdstoffe in Lebensmitteln. J.F. Bergmann Verlag: München. 1958
Tinti, J.-M., Nofre, C.: Design of sweeteners: A rational approach. ACS Symposium Series *450*, p. 88 (1991)
Walters, D.E., Orthoefer, F.T., DuBois, G.E. (Eds.): Sweeteners – Discovery, Molecular Design and Chemoreception. ACS Symposium Series *450*, American Chemical Society: Washington, D.C. 1991
Van der Wel, H., Bel, W. J.: Effect of acetylation and methylation on the sweetness intensity of Thaumatin I. Chem. Senses Flavor 2, 211 (1976)
Yamashita, H., Theerasilp, S., Aiuchi T., Nakaya, K., Nakamura, Y., Kurihara, Y.: Purification and complete amino acid sequence of a new type of sweet protein with taste-modifying activity; curulin. J. Biol. Chem. *265*, 15770 (1990)
Zunft, H.-J.F., Ragotzky, K.: Strategien zur Fettsubstitution in Lebensmitteln. Fett/Lipid *99*, 204 (1997)
Heusch, R.: Emulsionen. In: Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. edn., vol. 10, p. 449, Verlag Chemie: Weinheim. 1975
Iyengar, R. B., Smits, P., Van der Ouderas, F., Van der Wel, H., Van Brouwershaven, J., Ravestein, P., Richters, G., von Wassenaar, P.D.: The complete amino-acid sequence of the sweet protein Thaumatin I. Eur. J. Biochem. *96*, 193 (1979)
Jenner, M.R.: Sucralose: How to make sugar sweeter. ACS Symposium Series *450*, p. 68 (1991)
Kaneko, R., Kitabatake, N.: Structure-sweetness relationship in thaumatin: importance of lysine residues. Chem. Senses *26*, 167 (2001)
Ottinger, H., Soldo, T., Hofmann, T.: Systematic studies on structure and physiological activity of cyclic α-keto enamines, a novel class of "cooling" compounds. J. Agric. Food Chem. *49*, 5383 (2001)
Kim, S.-H., Kang, C.-H., Cho, J.-M.: Sweet proteins: Biochemical studies and genetic engineering. ACS Symposium Series *450*, p. 28 (1991)
Köhler, P.: Synthetische Emulgatoren für Backwaren. Untersuchungen zur Wirksamkeit von DATEM und seinen Komponenten. Habilitations-schrift, TU München, 1999
Köhler, P., Grosch, W.: Study of the effect of DATEM. 1. Influence of fatty acid chain length on rheology and baking. J. Agric. Food Chem. *47*, 1863 (1999)
Kommission der Europäischen Gemeinschaften: Berichte des Wissenschaftlichen Lebensmittelausschusses (Sechzehnte Folge) – Süẞstoffe: Brüssel. 1985
Lancet, D., Ben-Arie, N.: Sweet taste transduction. A molecular-biological analysis. ACS Symposium Series *450*, p. 226 (1991)
Lange, H., Kurzendorfer, C.-P.: Zum Mechanismus der Stabilisierung von Emulsionen. Fette Seifen Anstrichm. *76*, 120 (1974)
Larsson, K., Friberg, S.E.: Food emulsions. 2. edn., Marcel Dekker, Inc.: New York, 1990
Lucca, P.A., Tepper, B.J.: Fat replacers and the functionality of fat in foods. Trends Food Sci. Technol. *5*, 12 (1994)
Lück, E.: Chemische Lebensmittelkonservierung. Springer Verlag: Berlin. 1977
Maga, J.A.: Flavor potentiators. Crit. Rev. Food Sci. Nutr. *18*, 231 (1982/83)
Nofre, C., Tinti, J.-M.: Sweetness reception in man: the multipoint attachment theory. Food Chem. *56*, 263 (1996)
Owens, W.H., Kellogg, M.S., Klade, C.A., Madigan, D.L., Mazur, R.H., Muller, G.W.: Tetrazoles as car-

9. تلوث الأغذية Food Contamination

1.9 ملاحظات عامة General Remarks

يجب الانتباه بخاصة إلى إمكانية تلوث الأغذية بالمركبات السامة. فقد توجد في الأغذية عرضياً وقد تأتـي إليها بطرق مختلفة. والأمثلة عن الملوثات هي:

- ملوثات آتية من حرق الوقود الأحفوري، النيوكليدات المشعة من الهَيَال* الساقطة أو الناتجة من العمليات الصناعية (آثار العناصر السامة، نيوكليدات المشعة، هيدروكربونيات العطرية متعددة الحلقات، دايوكسينات).
- مكونات مواد التعبئة أو من المنتجات شديدة الاستعمال (مواحيد، مثبتات، البوليمر، ملدنات، ثنائي فينيل عديدات الكلور، عوامل التنظيف والغسيل، والمطهرات).
- المستقلبات السامة للأحياء الدقيقة (ذيفانات معوية، ذيفانات فطرية).
- المتبقيات من عوامل وقاية النبات (PPA).
- المتبقيات من رعاية حيوانات المزرعة والدواجن (الأدوية البيطرية ومضافات الأعلاف).

ويمكن أن تتشكل ملوثات الأغذية السامة ضمن الغذاء نفسه أو ضمن الجهاز الهضمي للإنسان عبر تفاعلات لبعض المواد الأولية في الأغذية والمضافات (مثل نتروزو أمينات). ومن الوسائل التـي نحتاجها للوقاية من تلوث الأغذية هي:

- ضبط الغذاء بتطبيق التحليل الشامل.
- تعيين مصادر التلوث.
- وضع تشريعات (وهي معايير قانونية تسمح أو تحظر، أو تمنع، أو تضبط استعمال ملوثات الغذاء القوية والعمليات المترافقة معها) وتؤسس مستويات الملوثات المسموح بها في الأغذية.

إن تقويم سمية ملوث هدف صعب لأسباب مختلفة. أولاً، لعدم وجود بيانات كافية لجميع المركبات، وعدم نفي وجود احتمالات لتأثيرات تآزريه لمختلف المركبات، متضمنة على الأغلب نواتج تدركها. يضاف إلى ذلك مخاطر يفرضها العمر والجنس والحالة الصحية والاستهلاك المعتاد للغذاء. واستناداً إلى ما سبق فإن أي نص حول "تركيز التحمل" يجب أن يأخذ بالاعتبار عوامل كافية من السلامة.

يؤخذ في المقايسة السمية بالتعيينات الآتية:

- السمية الحادة، ويشار إليها LD_{50} (هي الجرعة التـي تقتل 50% من الحيوانات في سلسلة الاختبارات).
- السمية تحت الحادة، ويتم تعيينها باختبارات تغذية الحيوانات لمدة أربعة أسابيع.
- السمية المزمنة، ويتم مقايستها بتغذية الحيوانات في اختبارات تدوم لمدة 6 أشهر إلى سنتين.

ويجب الانتباه في اختبارات السمية المزمنة إلى مدى وجود أعراض مسرطنة، مطفرة، ممسخة. وتجري هذه الاختبارات على

---

* الهَيَال: الغبار الذري المتساقط (المدقق العلمي).

نوعين من الحيوانات على الأقل، أحدهما من غير القوارض.

يسمى أعلى مستوى جرعة من المادة المعطاة للحيوانات خلال حياتها وملاحظتها لعدة أجيال، التـــي لم تحدث أي تأثير باسم "المستوى الذي لم يلاحظ فيه تأثير ضار No Observed Adverse Effect Level" (NOAEL، ملغ/كغ جسم الحيوان المختبر في اليوم أو ملغ/كغ علف في اليوم). ويستعمل هذا المستوى كأساس لتقدير الخطر على الإنسان في جميع الحالات التـــي لوحظ فيها وجود ترابط بين الجرعة والتأثير الملاحظ. يُضرَبُ مستوى NOAEL بعامل سلامة (SF: 10^{-1} إلى 5×10^{-4}، وغالباً ما يكون 10^{-2}) الذي يأخذ في الاعتبار الأفراد الحساسين، والأفراد الذين يبتعدون تماماً عن معدلات الاستهلاك، وعوامل أخرى غير معروفة، كلها تؤخذ بالاعتبار لحساب الجرعة المقبولة سمياً. ويعبر عنها RfD (الجرعة المرجعية بالـــ ملغ/كغ وزن الجسم (BW)/اليوم) أو يعبر عنها بالمدخول اليومي المقبول (ADI).

RfD: أن RfD الحاد هو تقدير لكمية المادة الكيميائية الموجودة في الغذاء وتتعلق بوزن الجسم وبالحقائق الأخرى المدونة عند إجراء التقدير ويمكن تناولها خلال فترة زمنية قصيرة (عادة خلال وجبه أو يوم) بدون التسبب باختطار مميز على صحة الإنسان.

ADI: تشير قيمة ADI إلى مقدار المادة التـــي يمكن للمستهلك أن يتناولها كل يوم طيلة حياته مع الغذاء بدون التسبب بإصابة مميزة في صحته.

وإذا أخذنا بالاعتبار عادات الاستهلاك يمكن استعمال RfD لحساب التركيز القابل للتحمل (TC) للمواد في كل غذاء:

$$TC = \frac{NOAEL \times FV}{SF} \times \frac{BW}{CA \times ASF}$$

وفي المعادلة السابقة: TC: التركيز القابل للتحمل سمياً بغذاء معين، يعبر عنه (ملغ/كغ غذاء). NOAEL: المستوى الذي لم يلاحظ فيه تأثير ضار، يعبر عنه (ملغ/كغ علف). FV: المدخول اليومي من العلف لحيوانات التجربة (كغ علف/كغ وزن الجسم). SF: عامل سلامة (10 – 2000، ولكنه عادة 100). BW: وزن جسم البالغ (50 – 80كغ). CA: الكمية المستهلكة يومياً من الغذاء (كغ) التي حسبت لها قيمة TC. وASF: عامل سلامة إضافي (حتـــى 10) للأفراد الحساسين بخاصة مثل الأطفال أو المرضى. لا يزال الحد الأقصى لتركيز الملوثات (MRL، الحد المتبقي الأقصى في ملغ/كغ غذاء) المسموح به بموجب التشريعات أقل بكثير من التراكيز المتحملة سمياً لأن المتثابتات الأخرى مثل الممارسة الزراعية الجيدة تؤخذ بالاعتبار.

تقارن قيمة ADI مع NEDI أو IEDI (التقدير الوطنـــي أو الدولي للمدخول اليومي) لفحص الاختطار الآتـــي من الملوثات، مثل المبيدات. فإذا كانت قيمة IEDI أعلى من ADI يتم إجراء اختبارات المعرفة فيما أذا كان هناك في الحقيقة اختطار، والذي يمكن أن يقود إلى إجراءات أخرى أذا كانت ضرورية. وفي الكثير من البلدان، تجري مراقبة للكشف المبكر عن احتمال وجود خطر راجع لمواد غير مرغوبة مثل عوامل وقاية النبات (PPA)، والمعادن الثقيلة والملوثات الأخرى. يعاد اختبار الأغذية التـــي تعود إلى أهم مجموعات الأغذية للتأكد من وجود ملوثات معينة. وتنشر النتائج على الانترنيت (الشابكة) قارن www.bvl.bund.de.

2.9 العناصر الزهيدة السامة Toxic Trace Elements

1.2.9 الزرنيخ Arsenic

أتـــى الزرنيخ على رأس قائمة المواد الخطيرة التـــي نشرت في عام 1999 في الولايات المتحدة الأمريكية وذلك لتواتر وجوده في البيئة ونشاطه السام، ولاحتمال تعرض الإنسان إلى هذا العنصر. ويلي الزرنيخ الرصاص ثم الزئبق، وفينيل كلوريد،

وبنـــزين، وPCBs، والكادميوم، وبنــزو (α) بيرين (المصدر وكالة المواد السامة وتسجيل الأمراض ATSDR). ويحتمل أن يبلغ مقدار الزرنيخ غير الخطر عندما يُتناول بالفم 0.3 ميكروغرام/كغ وزن الجسم/اليوم.

2.2.9 الزئبق Mercury

يأتـــي التسمم بالزئبق عن طريق تناول الطعام من مركبات الزئبق العضوية مثل ثنائي ميتيل الزئبق ($CH_3 - Hg - CH_3$)، وأملاح ميتيل الزئبق ($CH_3 - Hg - X$ = كلوريد أو فوسفات)، وأملاح بنتيل الزئبق ($C_6H_5 - Hg - X$؛ X =كلوريد أو خلات). إن المواد السابقة سامة جداً وذوابة في الشحوم، وتمتص مباشرة وتتجمع في كريات الدم الحمراء والجهاز العصبـــي المركزي. يستعمل بعضها مبيدات فطور ولمعالجة البذور (رش البذور). تصنع مركبات ميتيل الزئبق من رواسب أملاح الزئبق اللاعضوية الموجودة في قعر البحيرات والأنهار بوساطة النبيت. وبالتالي يحتمل أن ترتفع كمية هذه المركبات في الأسماك والأحياء الأخرى التـــي تعيش في الماء.

يبدو أن مستوى الزئبق الطبيعي في البيئة قد استقر خلال 50 سنة الماضية. وتشير سجلات التسمم بالزئبق في اليابان أن سببه استهلاك سمك تم اصطياده من مياه ملوثة بشدة بمياه نفايات صناعية تحتوي على الزئبق، وإن سبب التسمم في العراق راجع إلى استهلاك طحين بذور حبوب رُشت بالزئبق لاستعمالها في الزراعة. تصل الجرعة التـــي يمكن أن يحملها الكهل 70 كغ ما مقداره 0.35 ملغ Hg في الأسبوع، ومنها 0.2 ملغ كحد أعلى أت من ميتيل الزئبق عالي السمية. ويعطي الجدول 1.9 متوسط المدخول من الطعام، ومعظمه من استهلاك السمك.

3.2.9 الرصاص Lead

يزداد تلوث البيئة بالرصاص مع التوسع في التصنيع وبالإصدارات الآتية من السيارات التـــي تجري على وقود مضاف اليه الرصاص. يضاف رباعي اتيل الرصاص [$(C_2H_5)_4Pb$] إلى الوقود لتحسين الخَبْط*، ولزيادة رقم الأوكتان، ويتحول مع احتراق الوقود إلى PbO، $PbCl_2$ ومركبات أخرى لا عضوية للرصاص. وقد وجد أن الجزء الأكبر من هذه المركبات في شريط عرضه تقريباً 30م على طول الطرق السريعة، ويتناقص مستوى الرصاص بشدة بعد هذه المسافة. أما على مسافة 100م من طريق كثيف السير يتناقص مستوى الرصاص في الجو بمعدل 10 مرات وفي التربة والنباتات بمعدل 20 مرة من المستوى الموجود في الطريق. أدى تناقص مستوى الرصاص في الوقود وزيادة استعمال الوقود غير مضاف إليه الرصاص إلى انخفاض مدى التلوث. ويذكر أن تلوث البيئة بالرصاص لم يؤد بصورة معتدة إلى رفع مستوى الرصاص في الأغذية. لأن الرصاص في التربة مستوقف (لا يتحرك)، وبالتالي فإن زيادة مستوى الرصاص في النبات لا يتناسب مع مدى تلوث التربة. أما الخضار ذات السطح الواسع (سبانخ، الملفوف) فقد تحوي مستويات أعلى من الرصاص عندما تزرع قرب مصدر انبعاث للرصاص. لا ينتقل الرصاص إلى الحيوانات التـــي أطعمت نباتات ملوثة لأن الجسم لا يمتص الكثير من الرصاص ومعظمه يطرح في البراز.

من المصادر الأخرى للتلوث بالرصاص القصدير الذي يحتوي الرصاص في أدوات الطبخ والعلب المعدنية الملحومة وطلاءها المحتوي على الرصاص، وبخاصة إذا كان الغذاء حامضياً. المصادر السابقة للتلوث أقل أهمية.

يعد 1.75 ملغ رصاص في الأسبوع على أنه الجرعة القابلة للتحمل للبالغين من وزن 70 كغ. يعطي الجدول 1.9 محتوى الأغذية من الرصاص.

دل تحليل الشعر والعظام أن تلوث الإنسان بالرصاص في عصر ما قبل التصنيع كان أعلى مما هو عليه اليوم. ويمكن أن

* مانعة الخَبْط: مادة تمنع الخبط في محرك الاحتراق الداخلي (المدقق العلمي).

يرجع ذلك إلى وجود أنابيب الرصاص المستعملة في جلب ماء الشرب والأدوات المطلية بقصدير يحتوي رصاص وإلى كثرة استعمال أملاح الرصاص في وضع طبقة سميكة لامعة على الفخار المستعمل كأدوات في لمطبخ.

4.2.9 الكادميوم Cadmium

لا يشبه أيون الكادميوم أيون Pb^{+2} وHg^{+2}، لأنه يمتص مباشرة من النباتات ويتوزع بالتساوي في جميع نسجها، ولذلك فإن نزع التلوث بإزالة القشرة، وإزالة الأوراق الخارجية، كما هي الحال مع الرصاص، غير ممكن هنا. تحوي بعض الفطور البرية (فطور الحصان، والفطور العملاقة... الخ) والفستق السوداني وبذور الكتان كميات أعلى من الكادميوم. عند الاستهلاك يزداد مدخول الكادميوم كلما طحنت بذور الكتان بصورة أنعم. ومصادر التلوث هي المياه العادمة الصناعية والحمأة من محطات التصفية التي غالباً ما تستعمل كأسمدة. كمية الكادميوم في الأغذية موجودة في الجدول 1.9.

الجدول 1.9: مدخول الرصاص والزئبق والكادميوم من الطعام المستهلك[a]

البلد	السنة[b]	ميكروغرام/ فرد × أسبوع
	رصاص	544-85
ألمانيا	1992-88	460
فنلندا	1978-75	85
بريطانيا	≈ 190	170
هولندا	1989-88	175-168
سويد	1987	119
الولايات المتحدة الأمريكية	1991-90	29
	الزئبق	
ألمانيا	1986	117
	1988	<70
	1988	
	1988	61, 8[c]
بريطانيا	1994	28
هولندا	1986-84	5
سويد	1987	13
الولايات المتحدة الأمريكية	1991-186	19,5
	الكادميوم	
ألمانيا	1986	192
	1991-88	99-49
بريطانيا	1997	96
اليابان	1992	245-189
هولندا	1989-88	112-84
السويد	1987	84
الولايات المتحدة الأمريكية	1991-86	90

[a] المصدر: J.F. Diehl (cf. Literature, Chap. 9)
[b] عام الدراسة
[c] الاستهلاك اليومي من السمك

يؤدي مدخول الكادميوم لفترة طويلة إلى تجمعه في أعضاء الإنسان، وبخاصة في الكبد والكلى، حيث يسبب مستوى 0.3-0.2 ملغ Cd/غ قشرة الكلية إلى تلف النُبَيْبات*. تقدر الجرعة التـي يمكن أن يتحملها الإنسان البالغ (70 كغ) في الأسبوع 0.49 ملغ كادميوم. وعلى العموم توضح الدراسات الحديثة أن تركيز العناصر الزهيدة السامة، الرصاص، الزئبق، الكادميوم تميل نحو التناقص. وهذا راجع جزئياً إلى تحسن تحليل العناصر الزهيدة وإلى التناقص الفعلي في الأغذية.

5.2.9 النيوكليدات المُشعة Radionuclides

يقدر أن متوسط التعرض للإشعاعات في ألمانيا الاتحادية في عام 1975 كان 172 ملي راد، منها 21 ملي راد تعود إلى الإشعاعات الداخلية من قبل النيوكليدات الطبيعية الداخلة في جسم الإنسان (حوالي 90% من ^{40}K والباقي من ^{14}C) وأقل من 1 ملي راد آتية من نيوكليدات الهيال من الجو نتيجة لاختبارات الانفجارات النووية (50% من ^{137}Cs، نيوكليد مشع نصف حياته 30 سنة، ولكنه يطرح بسرعة من الجسم، 50% من ^{90}Sr، أكثر النيوكليدات المشعة خطورة، لأنه قادر على إحداث لوكيميا وسرطان العظام، مع أثار من ^{14}C وتريتيوم). يترافق ^{137}Cs و^{90}Sr مع عنصري البوتاسيوم والكالسيوم بالتتابع. بلغ تلوث الأغذية بالنيوكليدات المشبعة في ألمانيا الاتحادية قمته في 65/1964، عندما بلغ مدخولها في الأغذية للشخص في اليوم 240 pCi من ^{137}Cs و30 pCi من ^{90}Sr. وقد بلغ المدخول أقل من 10% من الأرقام السابقة وذلك نتيجة الحظر على إجراء اختبارات في الجو على الأسلحة الذرية حتـى حادثة مفاعل تشرنوبل في نيسان 1986. ولذلك لم تشكل النيوكليدات المشعّة الموجودة في الأغذية خطراً صحياً.

تسبب حادث تشرنوبل في عام 1986 بمدخول إضافي من النيوكليدات المشعة الآتية مع الغذاء والمقدرة (في الأطفال حتـى عمر سنة واحدة/البالغين) 4598/1779 بيكريل/عام من ^{131}J، 1758/986 بيكريل/عام من ^{134}Cs و1849/339 Bq/سنة من ^{137}Cs. وهذا يعطي جرعة أضافية مكافئة قدرت في ألمانيا الاتحادية بنحو 0.22-0.06 mSv. وللمقارنة يبلغ التعرض الطبيعي للإشعاعات نحو 2 mSv في السنة، منها 0.38 mSv/عام من النيوكليدات المشعة في الأغذية. وكإجراء تحذيري وضعت قيم للنشاط الأعظمي 500 بيكريل/ل في الحليب و250 بيكريل/كغ في الخضار. وللمقارنة يبلغ نشاط النيوكليدات المشعة الطبيعية (رئيسياً ^{40}K) في الأغذية كالآتـي. الحليب 40-50 بيكريل/كغ، مسحوق الحليب 400-500 بيكريل/كغ، مركزات عصير الفاكهة 600-800 بيكريل/كغ والقهوة الذوابة (مسحوق) أعلى من 1000 بيكريل/كغ.

يتوقع أن يرتفع مستوى ارتشاح تريتيوم الداخل من الجو الحيوي نتيجة لزيادة تشغيل المعامل النووية في العالم.

3.9 المركبات السامة من أصل جرثومي Toxic Compounds of Microbial Origin

1.3.9 التسمم الغذائي بالذيفانات البكتيرية Food Poisoning by Bacterial Toxins

تعود معظم حالات (60 – 90%) التسممات الغذائية إلى البكتيريا. وتتميز مسبباها حسب مدخول الأغذية إلى:

- انسمام (تسمم مثل *Clostridium botulinum*، *Staphylococcus aureus*)
- أمراض يسببها تلوث واسع بأنواع ممرضة اختيارية، مثل *Clostridium perfringens* و*Bacillus cereus*.
- أمراض معدية تسببها أنواع *Salmonella* أو *Shigella* و*Escherichia coli*.
- أمراض من أسباب غير واضحة، مثل تلك الآتية من *Proteus* spp، *Pseudomonas* spp.

* النُبيبات: ج نُبَيْب، وهي الأنابيب الدقيقة (المدقق العلمي).

الجدول 2.9: التسمم الغذائي بالزيفان البكتيرية

الأحياء الدقيقة:	*Staphylococcus aureus*	*Clostridium botulinum*	*Bacillus cereus perfringens*	*Clostridium*	*E. coli 0157:H7*
شروط النمو					
مجال الحرارة	10-45م°	4 -45م°	10-45م°	12-52م°	8-45م°
مجال pH	4.5	5		5-8.5	4.0-7.5
الذيفات					
الطراز	بروتين	بروتين	شحوم (؟)	بروتين	بروتين
الكمية المؤثر	0.5-1 ميكروغرام	0.1-1 ميكروغرام	10^8 أبواغ/غرام	10^6 أبواغ/غرام	
الثبات	نسبياً ثابت للحرارة	يتفكك بالحرارة يتعطل في 30/80م° أو 5/100م°			
زمن الحضن	2-6 ساعة	1-3 يوم	1-12 ساعة	8-24 ساعة	1 يوم
مدة المرض	1-3 يوم	الموت بعد 1-8 يوم مع ناجين مرضى لمدة 6-8 أشهر	0.5-1 يوم	0.5-1 يوم	1-3 أيام الأعراض الأولى يومان مرض
أعراض	إقياء إسهال آلام بطن	شلل المراكز العصبية في البصلة	آلام بطن إسهال دوار إقياء	فقدان شهية، إسهال، آلام بطن، إقياء، اختلاج	إسهال شديد تخريب الكريات الحمراء
الأغذية المسببة عادة للتسمم	لحمة باردة وشرائح جبنة، سلطات حموضها ضعيفة (اللحم، الدجاج، نقانق، جبن، بطاطا)، مايونيز. منتجات مخبوزة محشوة بالكريمة	لحم معلب محضر في المنزل لحم الفخذ الخلفي للخنزير نقانق شرحات. فيليه سمك التروت معلبات فاصولياء خضراء	أطباق تحوي حبوب (ذرة، رز)	التزود بالطعام عبر المؤسسات والمجتمعات: الأطباق الحارة والساخنة. حشوات القشدة في المنتجات مخابز	تسخين غير كاف للحم، والحليب الخام، عصير التفاح غير المبستر، الفاكهة والخضار غير المغسولة

يعود أسباب النشاط الضار لهذه البكتيريا في الجهاز الهضمي إلى ذيفانات معوية تقسم إلى مجموعتين، الذيفانات الخارجية (ذيفانات تفرز من الأحياء الدقيقة إلى البيئة المحيطة) والذيفانات الداخلية (التـــي تبقى داخل خلايا الأحياء الدقيقة وتحرر عندما تتخرب الخلايا).

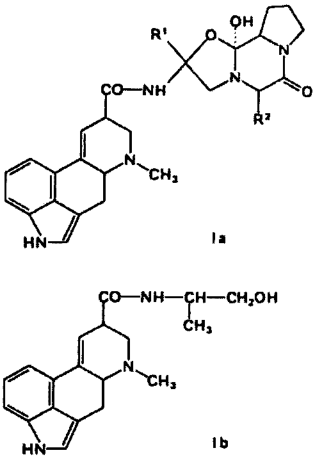
تتحرر الذيفانات الخارجية أساساً من قبل البكتريا الموجبة للغرام خلال نموها. وهي مكونة بمعظمها من بروتينات سامة جداً وذات فعل مستضدي وتصبح فعالة بعد مرورها بفترة سكون. وتضم هذه المجموعة ذيفانات تتحرر بوساطة *Clostridium botulinum* (ذيفان بوتلين، بروتين كروي سام عصبياً) و*Cl. Perfringens* و*Staphylococcus aureus*. يعطي الجدول 2.9 بيانات هامة عن هذه الأحياء الدقيقة ومنها تأثيراتها المؤذية. إن التسمم بـــ St. aureus هو أكثر تسممات الغذاء حدوثاً، ومن أعراضه الإقياء، الإسهال، ألم في المعدة، ومسببه الرئيسي الأغذية حيوانية المنشأ (اللحم ومنتجاته، الدواجن، الجبن، سلطة البطاطا، المعجنات).

تنتج أساساً الذيفانات الداخلية من البكتريا السالبة للغرام، وهي تعمل كمستضدات وترتبط بشدة إلى جدار خلية البكتريا وهي معقدة بطبيعتها، فهي مكونة من بروتين، وعديد سكريد، وليبيدات. الذيفانات الداخلية نسبياً ثابتة حرارياً، وهي على العموم نشيطة بدون حاجتها إلى فترة حضانة. إن الذيفانات التـــي تسبب حُمى تيفية وباراتيفية، وداء السالمونيلات والزحار البكتيري هي من هذه المجموعة. وداء السالمونيلات شديد الخطورة وهو عدوى بذيفانات يبلغ عددها نحو 300 نوع مختلف ولكنها أحياء قريبة من بعضها. تتميز العدوى بحمى داخلية والتهاب المعدة والأمعاء وانتان دموي سالمونيلي: ومصادر العدوى منتجات البيض، الدواجن المجمدة، لحم البقر المفروم، منتجات الحلوى والكوكا.

يدل وجود بكتريا *E. coli* أولاً على وجود تلوث برازي، وهذا يعطي انتباهاً خاصاً. وهذه البكتريا يدخل معها سلالة ذات ذيفان داخلي، وهي السلالة ذات الخطورة الخاصة 0157:H7 التـــي اكتشفت في عام 1983 (الجدول 2.9).

2.3.9 الذيفانات الفطرية Mycotoxins

هناك أكثر من 200 ذيفان فطري تنتج في شروط معينة من قبل 120 نوعاً من الفطور أو الأعفان. يعطي الجدول 3.9 بيانات عن الذيفانات الفطرية ذات الاهتمام الخاص في حفظ الأغذية وتخزينها. ويعطي الشكل 1.9 البناء الكيميائي لهذه الذيفانات.

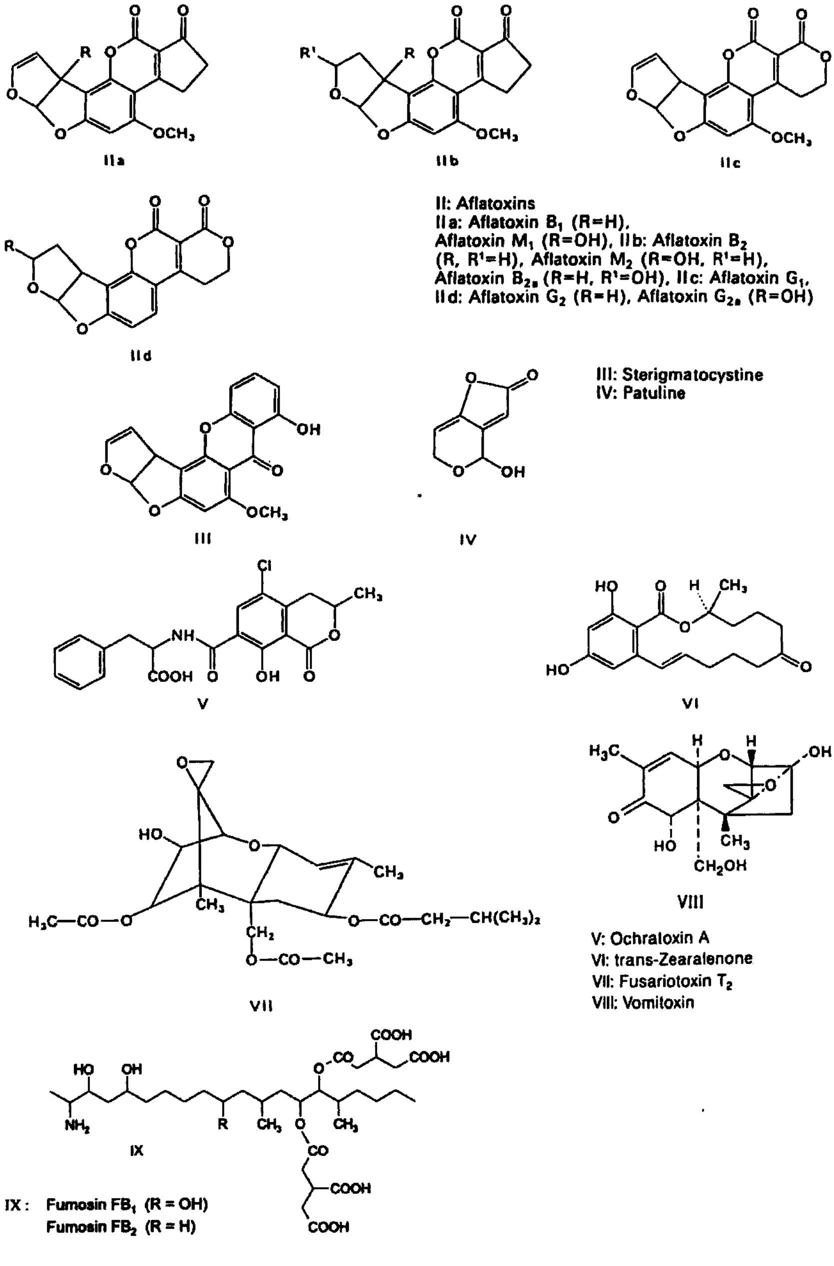


Ia

Ib

I: Alkaloids of Ergot
Ia: Ergocristine ($R^1 = CH(CH_3)_2$,
$R^2 = H_2C-C_6H_5$), Ergostine ($R^1 = C_2H_5$,
$R^2 = H_2C-C_6H_5$), Ergotamine ($R^1 = CH_3$,
$R^2 = H_2C-C_6H_5$), Ergocryptine ($R^1 = CH(CH_3)_2$,
$R^2 = H_2C-CH(CH_3)_2$), Ergocomine ($R^1 = CH(CH_3)_2$
$R^2 = CH(CH_3)_2$), Ergosine ($R^1 = CH_3$,
$R^2 = CH_2-CH(CH_3)_2$) Ib: Ergometrine

الشكل 1.9: بنيات بعض الذيفانات الفطرية (قارن الجدول 3.9).



الشكل 1.9: تابع

إن عدوى الشيلم والحد أقل الحبوب الأخرى بفطر *الدبوسية الفرفورية Claviceps purpurea* (أرغوت)، أو مهماز الديك (roostr's spur) مسؤول عن مرض يسمى التسمم بالأرغوت (أعراضه غينغرينية واختلاجات). أعطيت أهمية في الماضي لهذا المرض نتيجة تناول حبوب شيلم مصابة. وقد توقف عملياً هذا المرض نتيجة لمعاملة البذور بمبيدات لنمو الفطور والقيام بتنظيف الحبوب قبل الطحن.

الجدول 3.9: الذيفانات الفطرية

الفطر/العفن	الذيفان[a]	السمية[b]	التأثير	حدوثها
Claviceps purpurea	Ergot alkaloids (I)		التسمم بالارغوت احتلاج غنغريني	أساساً الشيلم والحد أقل القمح
Aspergillus flovus *A. parasiticus*	Aflatoxins (II)	7.2 ملغ/كغ (فموي، جرذان)	تشمع كبد، سرطان كبد	الفول السوداني والمكسرات الأخرى (اللوز والفستق البرازيلي)
Aspergillus versicolor *A. nidulans*	Sterigmatocystin (III)	120 ملغ/كغ (فموي، جرذان)	سرطان كبد	الذرة، القمح، علف الحيوان/ الحليب
Penicillium expansum *P.urticae* *Byssochlamis nivea* *B. fulva*	Patulin (IV)	35 ملغ/كغ (فأر، فموي)	تسمم خلوي	الفاكهة المعفنة وعصير الفاكهة
Aspergillus ochroceus *A. melleus*	Ochratoxin A (V)	20 ملغ/كغ (جرذان، فموي)	كبد دهنية تلف كليوي	الشيلم، الذرة
Fusarium *Graminearum*	Zearalenone (VI) ($Fusariotoxin F_2$)	0.1 ملغ/كغ فوق 5 أيام (للخنزير فموياً)[c]	استروجين عقم	ذرة أخرى وحبوب، علف حيوان
Fusarium oxysporum *F. tricinctum*	$Fusariotoxin T_2$ (VII)	3.8 ملغ/كغ (جرذان، فموي)	ندرة الكريات البيض السامة نزيف دموي أعراض	علف حيوان، حبوب
Fusarium roseum *F. graminearum*	Deoxynivalenol (VIII) (Vomitoxin)	70 ملغ/كغ فأر	أقياء	علف حيوان، حبوب
Fusarium moniliforme	Fumosin FB_1 and FB_2 (IX)		سرطان كبد	ذرة

[a] تدل الأرقام الرومانية إلى الصيغ البينوية في الشكل 1.9.

[b] السمية الحادة (LD_{50})

[c] نشاط استروجيني.

معظم بيانات الذيفانات الفطرية هي على الجنس *Aspergillus spp* والأملاتوكسينات التـــي تنتجها خلال نموها. وهي الذيفانات الأكثر شيوعاً وأعتـــى الذيفانات الفطرية سمية، مثل أفلاتوكسين B_1، وهو أقوى مسرطن معروف، ففي تجارب على الجرذان تبين أن تأثيره المسرطن يظهر في جرعة يومية 10 ميكروغرام/كغ وزن. وفي دراسة مقارنة تبين أن الخاصة المسرطنة لمركب شديد السمية هو ثنائي ميتيل نتروزو أمين تظهر عند جرعة يومية 750 ميكروغرام/كغ وزن الجسم. والأغذية التـــي تعد أول ما يتلوث بالأفلاتوكسينات المواد النباتية (وبخاصة المكسرات والفاكهة). تمر الأفلاتوكسينات من الأعلاف العفنة إلى منتجات الحيوان وأولها الحليب. يحول الاستقلاب في الأبقار الحلوب مجموعة B، من الأفلاتوكسينات إلى المجموعة M (M تشير إلى المستقلبات)، وهي أيضاً مسرطنة. كما يمر نفروتوكسك أوكراتوكسين A، من حبوب العلف إلى الدم ثم نسيج كلية الخنـــزير، ولكنه وجد في العضلات والكبد والنسيج الشحمي.

وفي برنامج مراقبة الأغذية الذي جرى بين 1995 و2002 اختبر أكثر من 40 غذاءً لمعرفة مدى وجود الأفلاتوكسينات، ديوكسي نيفالينول، فوموزين، باتولين، أوكراتوكسين A، زيرالينون. وجدت أفراد من الذيفانات الفطرية في 21% من العينات، وكان الفستق الحلبـــي أكثرها إصابة.

يغدو تقويم المخاطر الصحية الناشئة من الذيفانات الفطرية عديم الفائدة عند تطبيقه على الأفلاتوكسينات لأن هذه المواد تخرب DNA ومسرطنة و لم يلاحظ لها عتبة دونها لا يوجد لها تأثير ضار. ولكن التقويم ممكن في حالة ديوكسي نيفالينول وأكراتوكسين A، مع التحفظ على افتراض وجود قيم مرجعية محددة لو مؤقته. وسبب التحفظ يعود إلى الحقيقة أن البيانات المقدمة للتقويم الصحيح لتأثيراتها في صحة الإنسان لا تزال محدودة تماماً.

يجب معرفة مدخول الطعام حتـــى نحسب كيفية استعمال القيم المرجعية. ولتحقيق هذا الغرض أجريت دراسة وطنية كبيرة لمعرفة الاستهلاك في ألمانيا الاتحادية بين عام 1985 و1988، وبالنظر إلى الأغذية المفضلة عُرف مقدار الاستهلاك ومتوسط وزن الجسم للأفراد الذين خضعوا للاختبار. وقسم فيها الأفراد الخاضعين للاختبار، للتفرقة في عرض النتائج، قُسِّم الأفراد إلى 10 فئات مختلفة في الأعمار والجنس ومجموعات الاستهلاك، أي إلى أطفال، رجال، نساء. وميز في الرجال والنساء بين متناولي اللحم والسمك ومتناولي الفاكهة (قارن 2.4.4.9).

يبين الجدول 4.9 أنه في حالة ديوكسي نيفالينول فإن استعمال القيم المرجعية نسبياً عالٍ ومن مستوى 34.1-82.5%. وقد حسبت القيمة العليا لأطفال 4-6 سنوات والقيمة الدنيا للمرأة (متناولة للسمك). منتجات الحبوب ملوثة رئيسياً بأوكسي نيفالينول. وأكثر ما يتناول أوكراتوكسين الأطفال وبالإضافة إلى منتجات الحبوب تعدُّ عصائر الفاكهة مصدراً لهذه المواد.

عند إجراء مقارنة بين طريقة UV/HPLC لتحليل الباتولين من الذيفانات الفطرية (الشكل 1.9 IV) تناقص حد الكشف بعامل 100 إذا استعملت طريقة مقايسة تمديد النظائر (قارن 6.2.5) مع $[^{13}C_2]$ باتولين كمعيار داخلي. وقد وجد في عصير التفاح 5.7 – 26.0 ميكروغرام/ل باتولين بعد إجراء سَيْلَلَه (Silylation) وقياسات طيفية في كروماتوغرافيا الغازية/مطياف الكتلة.

الجدول 4.9: القيم المرجعية واستعمالاتها لذيفانين فطرين (مراقبة الأغذية 1995-2002).

المادة	المرجع[a]	القيمة المرجعية (µg/kg kg/d)	الاستعمال (%)
Deoxyni-valenol	PMTDI	1	34.1–82.5
Ochra-toxin A	PTDI	0.005	7.4–16.1

[a] المدخول اليومي الأقصى المحتمل المؤقت

4.9 عوامل وقاية النبات (PPA) Plan-Protective Agents (PPA)

1.4.9 ملاحظات عامة General Remarks

يشمل المصطلح PPA جميع المركبات المستعملة في إنتاج الأغذية الزراعية لوقاية النباتات المزروعة من الأمراض والحشرات والطفيليات أو الأعشاب الضارة أو من الأحياء الدقيقة المضرة. أهم مجموعات عوامل وقاية النبات هي: (1) مبيدات *الأعشاب* لحماية النبات من الأعشاب الضارة. (2) مبيدات *الفطور* لإيقاف نمو الفطور والأعفان غير المرغوبة، (3) مبيدات *الحشرات* لحماية النباتات من التلف المتسبب من الحشرات. يضاف إلى المجموعات الرئيسية السابقة مبيدات *الأكاروس* للوقاية من الحلم، ومبيدات *النيماتودا* للوقاية من الديدان أو النيماتودا، ومبيدات الرخويات لحماية النبات من الحلزون والرخويات، ومبيدات القوارض للوقاية من القوارض (جرذان، فئران)، ومنظمات نمو النبات (قارن 4.1.18). أخذت مبيدات الأعشاب أكبر حصة في السوق بمعدل 43%، في ألمانيا في عام 2003، تلاها المبيدات الفطرية (28%)، مبيدات الحشرات (18%) ومنظمات النمو (9%)، وباقي العوامل 2%.

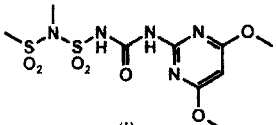
إن استعمال عوامل وقاية النبات مفيد لأنها تخفف الخسائر في مردود المحاصيل وحيوانات المزرعة. وقد ساهمت في الوقاية أو إزالة أمراض تسببها الحشرات مثل الملاريا. فبدون الوقاية من الآفات يبلغ الفقد في محصول الرز 24%. وأدى استعمال عوامل وقاية النبات إلى خفض الفقد إلى 14% وفي الذرة والقمح والصويا إلى 7-10%. وإذا وضعنا الفقد والخسارة خلال الزراعة جانباً يفقد نحو 15% من المحاصيل المحصودة في العالم خلال التخزين بسبب الآفات الموجودة في مخازن الحبوب والصوامع. وعلى المواد المستعملة أن تكون فعالة ضد الآفات وسليمة للمستخدم والمستهلك والبيئة. وقياساً على ذلك يتم إجراء تقويم للمواد من حيث خواصها السمية والبيئية عند إجراءات التسجيل. وتُحدد تأثيراتها في الأحياء النافعة والأحياء المائية، الطيور، والثدييات، وتدركها في التربة أو في النبات. ويحتاج تسجيل المبيدات إلى إعادة تجديده ضمن فترة زمنية محددة، ويتحمل التكاليف الرئيسية لإعادة التقويم المصنّع، ولذلك لا تدخل هذه المرحلة إلا تلك المواد التـــي تثبت نجاحها في السوق.

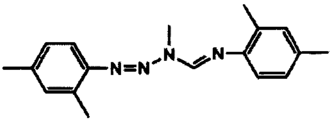
تطبق عوامل وقاية النبات وهي بأشكال مختلفة وبأسباب متنوعة: مسحوق تعفير، ضباب، رذاذ كسائل، أو بالري بالأثلام والوسائد. ويُحتاج للمحافظة على مستويات مبيدات أفات في حدها الأدنـــى إلى مراقبة صارمة على طريقة الاستعمال وفترة الانتظار الموصى بها بين أخر تطبيق والحصاد، والالتزام بتطبيق الكمية اللازمة. وتؤكد على ما سبق التعليمات القانونية بالإضافة إلى الحظر على الاستعمال واشتراطات الكميات العظمى المسموح بها (MRL)... وغيرها.

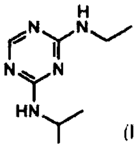
يحدث تلوث مباشر للأغذية ذات المنشأ النباتـــي عند معالجة المحصول قبل التخزين والتوزيع (معالجة الفاكهة والخضار بمبيدات الفطور ومعالجة الحبوب بمبيدات الحشرات).ويحدث التلوث بصورة غير مباشرة من المحصول التالي بأخذ المتبقي في التربة، ومن الجو، أو بالانجراف من الحقول المجاورة أو من أمكنة التخزين التـــي سبق معاملتها بعوامل الوقاية.

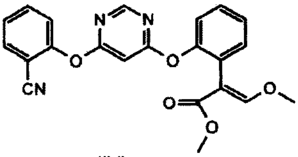
يحدث تلوث الأغذية ذات المنشأ الحيوانـــي بتناول الأعلاف التـــي تحوي (مبيدات الفطور، مبيدات الحشرات)، وبالتماس مع القوائم الخشبية والألواح المحفوظة بعوامل مضادة للفطور ومن الأدوية البيطرية، وأحياناً من استعمال الذرة المعقمة كعلف.

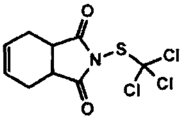
يعطي الجدول 5.9 والشكل 2.9 البنيات الكيميائية لعوامل وقاية النبات المذكورة في الفقرات التالية. وتُوجد تفاصيل شاملة عن PPA في الإنترنيت على الموقع www.hclrss.demon.co.uk/index.html وعلى الموقع http://extoxnet.orst.edu/pips/ ghindex.html ونجدها في المرجع Tomlin (انظر قائمة المراجع) الذي يضم قائمة تحوي أكثر من 800 مركب.

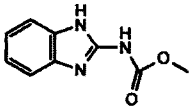

(I)

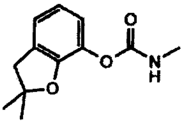

(II)

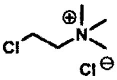

(III)

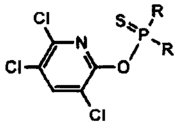

(IV)


(V)


(VI)

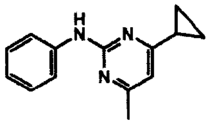

(VII)

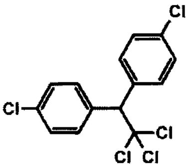

(VIII)

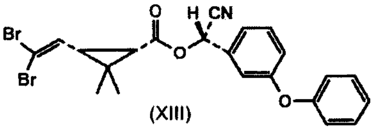


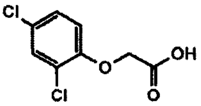
R: OC_2H_5 Chlorpyriphos (IXa)
R: OCH_3 Chlorpyriphos-methyl (IXb)

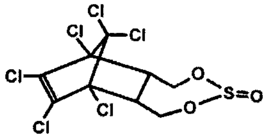
HCN
(X)
NaCN

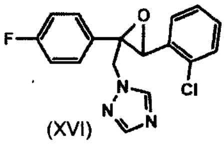

(XI)

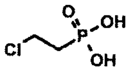

(XII)

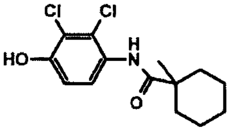

(XIII)

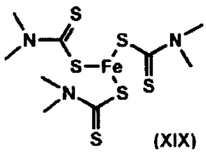

(XIV)


(XV)

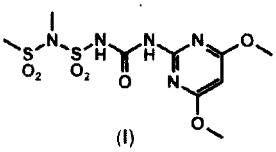

(XVI)

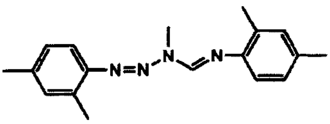

(XVII)

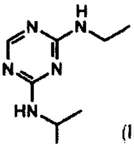

(XVIII)

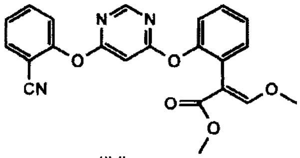

(XIX)

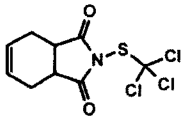
الشكل 2.9: بنيات بعض عوامل وقاية النبات (PPA) المختارة. تشير الأرقام الرومانية إلى الجدول 5.9 – الصفحة 1.

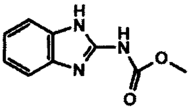

(I)

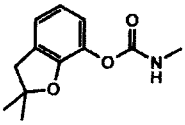

(II)

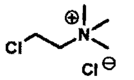

(III)

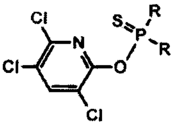

(IV)


(V)


(VI)

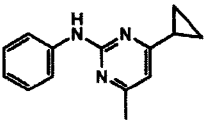

(VII)

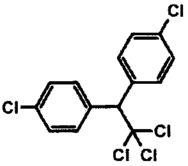

(VIII)

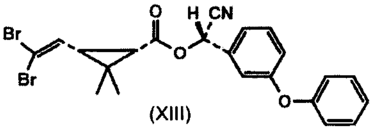


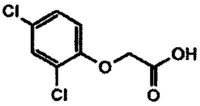
R: OC_2H_5 Chlorpyriphos (IXa)
R: OCH_3 Chlorpyriphos-methyl (IXb)

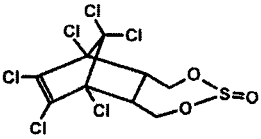
HCN
(X)
NaCN

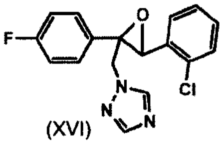

(XI)

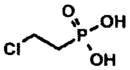

(XII)

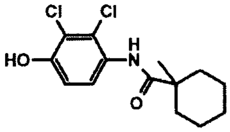

(XIII)

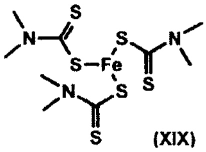

(XIV)


(XV)

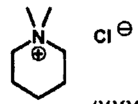

(XVI)

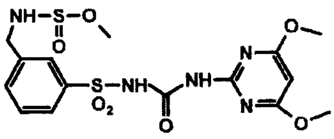

(XVII)

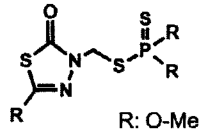

(XVIII)


(XIX)

الشكل 2.9: تابع


(XXXII)

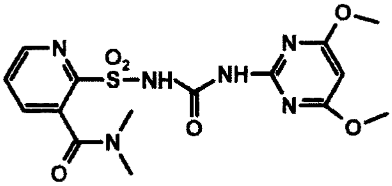

(XXXIII)

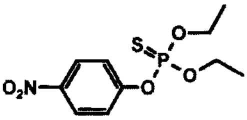


(XXXIV)

CH_3-Br

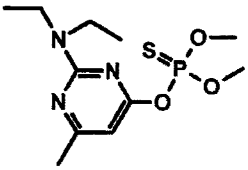
(XXXV)

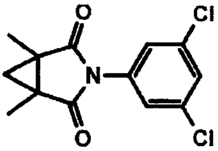

(XXXVI)

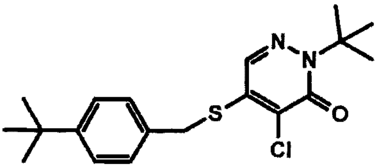

(XXXVII)

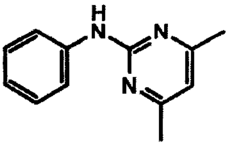
PH_3

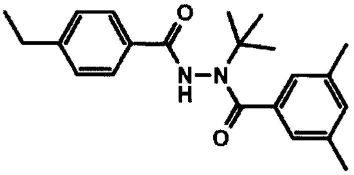
(XXXVIII)

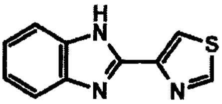

(XXXIX)

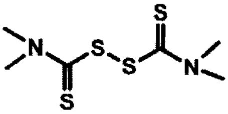

(XL)

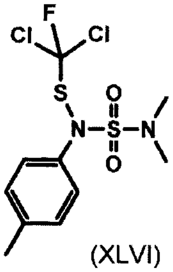

(XLI)

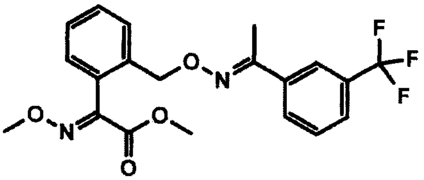

(XLII)

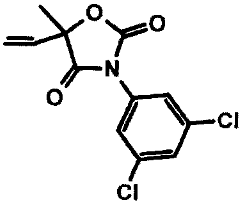

(XLIII)

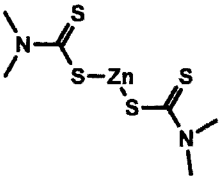

(XLIV)


(XLV)


(XLVI)


(XLVII)


(XLVIII)


(XLIX)

الشكل 2.9: تابع

الجدول 5.9: عوامل وقاية النبات المختارة

الرقم	الاسم	التطبيقات	النشاط البيوكيميائي	LD_{50} (mg/kg)[b]
I	Amidosulfuron	H	يثبط اصطناع الحموض الأمينية المتشعبة عبر تثبيط أسيتولاكتات ستناز	≥5000 (R, M)
II	Amitraz	I, A	سم عصبي	650 (R)
III	Atrazine	H	يثبط نقل الالكترون في نظام الضوئي II	1869–3090 (R)
IV	Azoxystrobin	F	يثبط التنفس	>5000 (R, M)
V	Captan	F	يثبط السلسلة التنفسية	9000 (R)
VI	Carbenedazine	F	يثبط الاصطناع الحيوي للنبيبات	6400 (R), >2500 (H)
VII	Carbofuran	I, N	يثبط كولين استيراز	8 (R), 15 (H)
VIII	Chloromequat	Pgr	يثبط الاصطناع الحيوي جبريلين	807–966 (R)
IXa	Chlorpyriphos	I	يثبط كولين استيراز	135–163 (R), 1000–2000 (K)
IXb	Chlorpyriphos methyl	I, A	يثبط كولين استيراز	>3000 (R), 1100–2250 (M)
X	Cyanide	I, R	يمنع نقل O_2 بالهيموغلوبين إلى الخلية	6–15 (R)
XI	Cyprodinil	F	يحتمل أن يثبط اصطناع المثيونين	>2000 (R)
XII	DDT	See text	سم عصبي	113–118 (R), 500–570 (H)
XIII	Deltamethrin	I	سم عصبي: يثبط وظيفة قنوات أيون Na^+	>2000 (R), >300 (H)
XIV	2,4-Dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D)	H	يثبط النمو	639–764 (R)
XV	Endosulfan	I, A	مضاد مستقبل GABA[c]	70–240 (R)
XVI	Epoxiconazole	F	يثبط الاصطناع الحيوي للستيرول	>5000 (R)
XVII	Ethephon	Pgr	يتفكك للإثيلين	3030 (R)
XVIII	Fenhexamide	F	يثبط الاصطناع الحيوي للستيرول	>5000 (R)
XIX	Ferbam	F		>4000 (R)
XX	Fludioxonil	F	مثبط MAP كيناز[d]	>5000 (R)
XXI	Flurtamone	H	يحصر الاصطناع الحيوي للكروتين	500 (R)
XXII	Folpet	F	يثبط التنفس	>9000 (R)
XXIII	Glyphosates	H	يثبط الاصطناع الحيوي للمركبات العطرية	5600 (R), 3530 (goat)
XXIV	Imazalil	F	يثبط الاصطناع الحيوي اركوستيرول	227–343 (R), >640 (H)
XXV	Indoxacarb	I	يحصر قنوات Na في الخلايا العصبية	1732 (male R), 268 (female R)
XXVI	Iprodion	F	يثبط انتاس الأبواغ ونمو ميسيليوم	>2000 (R, M)
XXVII	Iprovalicarb	F	يثبط نمو الفطور البيضية	>5000 (R)

الجدول 5.9: يتبع

الرقم	الاسم	التطبيق[a]	النشاط البيوكيميائي	LD_{50} (mg/kg)[b]
XXVIII	Lindane (γ-HCH)	انظر النص	مضاد لمستقبل GABA	88–270 (R)
XXIX	Linuron	H	مثبطات نقل الالكترون في النظام الغذائي الضوئي II	1500–4000 (R)
XXX	Malathion	I, A	مثبط كولين استراز	1375–5500 (R)
XXXI	Maneb group	F	تخميد مجموعات SH، تثبيط التنفس	
	a. Mancozeb			>5000 (R)
	b. Maneb			>5000 (R)
	c. Metiram			>5000 (R)
	d. Propineb			>5000 (R)
	e. Zineb			>5200 (R)
XXXII	Mepiquat	Pgr	تثبيط الاصطناع الحيوي لحمض جيبيريليك	464
XXXIII	Mesosulfuron methyl	H	تثبيط الاصطناع الحيوي لـــ AA المتشعب مثل I	>5000
XXXIV	Methidathion	I, A	تثبيط كولين استراز	25–54 (R), 25–70 (M)
XXXV	Methylbromide	I, A, R		انظر الشرح[e]
XXXVI	Nicosulfuron	H	تثبيط الاصطناع الحيوي لـــ AA المتشعب مثل I	>5000 (R)
XXXVII	Parathion	I, A	تثبيط كولين استراز	≈2 (R), 12 (M)
XXXVIII	Phosphide/PH3	I, R	تثبيط التنفس	8,7 (R)[f]
XXXIX	Pirimiphos methyl	I, A	تثبيط كولين استراز	1414 (R), 1180 (M)
XL	Procymidone	F	تثبيط اصطناع ثلاثي غلسيريد في الفطور	6800 (R)
XLI	Pyridaben	I, A	تثبيط نقل الالكترون في الميتوكوندريا	1350 (R)
XLII	Pyrimethanil	F	تثبيط الاصطناع الحيوي للميثيونين)افتراض(	4150–5971 (R)
XLIII	Tebufenozid	I	مضاد للترمون الحشري اسديسون	>5000 (R)
XLIV	Thiabendazol	F	تثبيط الانقسام النصفي عبر الارتباط إلى توبولين	3100 (R)
XLV	Thiram	F		2600 (R), 210 (K)
XLVI	Tolylfluanid	F	تثبيط التنفس	>5000 (R)
XLVII	Trifloxystrobin	F	تثبيط السلسلة التنفسية	>5000 (R)
XLVIII	Vinclozolin	F	منع إنبات الأبواغ	>15000 (R,M)
XLIX	Ziram	F	تعطيل مجموعة SH	>2000 (R), 100–300 (K)

[a] A مبيد أكاروس، H مبيد عشبـــي، I مبيد حشري، R مبيد قوارض، Pgr منظم نمو نبات.

[b] متوسط الجرعة القاتلة (LD_{50}): حيوان التجربة، H كلب، M فأر، R جرذ، K أرنب.

[c] حمض أمينو بيوتريك γ.

[d] بروتين كيناز منشط للنتروجين: بروتين كيناز منشط للنتروجين.

[e] سام وتبلغ قيمة العتبة الاستنشاق 0.019 ملغ/ ل هواء.

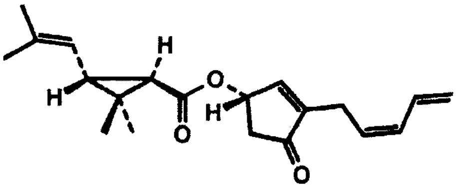
[f] LD_{50}: من أجل فوسفيد الألمنيوم.

2.4.9 العوامل النشيطة Active Agents

1.2.4.9 مبيدات الحشرات Insecticides

استعملت مركبات الفوسفور العضوية (مثال IX، XXX، XXXVII، XXXIX، في الجدول 5.9)، والكربامات (مثال

VII) وبايرثرويد (مثال XIII) كمبيدات حشرية لسنوات عديدة. والبايرثرويدات مشتقات صناعية لمركب بايريثرينI (المعادلة 1.9) وهو مشتق رئيسي فعّال من البايريثروم. وقد عزل بايريثروم من رؤيس مختلف أصناف الأقحوان واستعمال كمبيد حشري طبيعي.



(1.9)

وتشمل مبيدات الحشرات مركبات الهيدروكرونيات المكلورة مثل ثنائي كلورو ثنائي فينيل - ثلاثي كلورو ايثان (DDT، XII) وليندان (XXVIII)، التـــي حظر استعمالها في الاتحاد الأوربـــي والولايات المتحدة الأمريكية. والاستثناء لهذا الحظر مسموح في جميع أنحاء العالم للوقاية من الملاريا إذا لم يتوفر البديل. والسبب في رفض استعمال هيدروكربونيات المكلورة هو مقاومتها للتفكك. فهي ثابتة وتتجمع في الإنسان والحيوانات (في الطور الدهنـــي) وفي البيئة. ويبلغ زمن نصف حياة DT_{50} (الزمن اللازم لتشتت 50% من التركيز الأولي) لـــ DDT 4-30 سنة. وبالمقارنة فإن قيم DT_{50} للفوسفات العضوية والكربامات وبايرثيرويدات هي ضمن مجال أيام إلى بضعة شهور، مثال كلوروبايروفوس (IXa ،b) 10-120 يوم، كاربوفوران (VII) 60-30 يوماً، دلتا ميثرين (XIII) أقل من 23 يوماً. وفي ألمانيا أدى الحظر على استعمال DDT إلى تناقص تركيزه وتركيز ناتج تدركه DDE (قارن 3.4.9) في حليب الإنسان (ملغ/كغ دهن الحليب) من 1.83 (1979-81) إلى 0.132 (2002).

تطورت مجتمعات الآفات التـــي قاومت العوامل النشيطة في المبيدات مع طول تطبيق هذه العوامل، ولذلك يجب الاستمرار في اصطناع عوامل نشيطة جديدة للتغلب على هذه المقاومة. ومثال ذلك اندوكساكارب (XXV) ومركب تيبوفينوزيد (XLIII).

إن مبيدات الحشرات في الأساس سموم عصبية، وبخاصة العوامل النشيطة القديمة مثل باراثيون (XXXVII الذي ظهر في عام 1946)، كلوروبيروفوس (IXa، 1965)، ميثيداتيون (XXXIV، 1965)، وكلها شديدة السمية للثدييات (قارن السمية الحادة LD50 في الجدول 5.9). وتنخفض السمية عند استبدال مجموعات الأثيل في IXa بمجموعات الميتيل (قارن LD_{50} المركب IXa وb في الجدول 5.9). تثبط السموم العصبية أستيل كولين استراز، وترتبط إلى المستقبلات التـــي يسيطر عليها الناقل العصبـــي أستيل أو تعيق النقل العصبـــي في الجهاز العصبـــي عبر تعديل قنوات الأيونات (أمثلة في الجدول 5.9). ويوجد مبيدات حشرية تقوم بتخريب السلسلة التنفسية، وذلك بمنع تشكيل التدرج البروتونـــي في الميتوكوندريا (الجدول 5.9). ويوجد آلية أخرى لنشاطها موجه نحو تطور الآفات الذي يمكن أن يمنع بتثبيط الاصطناع الحيوي للكيتين.

2.2.4.9 مبيدات الفطور Fungicides

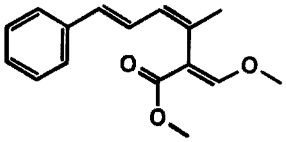
تستطيع الفطور الحقيقية (الفطريات الزقية Ascomycetes، الفطور الدعامية Basidomycetes، الفطريات الناقصة Deuteromycetes) والفطور الدنيا (الفطور البيضية Oomycetes) أن تقضي على كامل الموسم. وتتم مكافحة هذه الفطور وأبواغها باستعمال مبيدات فطرية، وهكذا يمنع حدوث أمراض مثل البياض الدقيقي والصدأ، لفحة الورقة، تعفن الجذور، والمُعَنْقَدة وأمراض أخرى، اعتماداً على طرز عملها فقد ميز بين مبيدات الفطور التماسية التـــي تعمل على سطح النبات مانعة الأنبات و/أو تخترق الفطر إلى النبات والمبيدات الفطرية الجهازية التـــي تخترق داخل النبات وتزيل المقر الخفي للمرض.

تقسم العوامل النشيطة إلى مركبات لا عضوية، ومركبات عضوية معدنية، ومركبات عضوية ومن مبيدات الفطر

اللاعضوية مزيج بوردو، كلوريد وأكسيد النحاس، وكبريت الكلس، والكبريت الغروي. ومن الأمثلة على المركبات العضوية المعدنية ثنائي ثيوكربامات الزنك والمنغنيز (مجموعة مانيب، XXXIa–e في الجدول 5.9)، التـــي غالباً ما تصادف كمتبقيات في الأغذية (قارن 4.4.9). ورغم ذلك فإن معظم مبيدات الفطور هي مواد عضوية خالية من المعادن (الأمثلة موجودة في الجدول 5.9).

وفي حالة المبيدات الحشرية يفرض تطور المقاومة الاستمرار في تطوير عوامل نشيطة جديدة من المبيدات الفطرية. ومن المبتكرات الجديدة الخاصة التـــي قدمت أحداث تعديل اصطناعي للمكون الفطري ستروبلورين A (الصيغة 2.9)، الذي له نشاط مضاد فطري ومضاد حيوي، ومن الأمثلة ازوكسي ستروبين (IV) وابيوكسي كونازول (XVI).

إن مركبات فاليناميدات وهي فئة أخرى من المواد الجديدة التـــي أعطت عاملاً نشيطاً هو ابروفاليكارب (XXVI). يعطي الجدول 5.9 معلومات عن النشاط السمي لهذه المبيدات الفطرية.



(2.9)

أدت التطورات لإنتاج عوامل نشيطة ذات نشاط مبيد للفطور قوي مع سمية منخفضة نسبياً وثابتة تجاه الثدييات إلى خفض الكمية اللازمة لإحداث التأثير المبيد. ويوجد في الجدول 6.9 أمثلة تبين أن هذا الاتجاه قد تم لحظه أيضاً في المبيدات الحشرية ومبيدات الأعشاب.

الجدول 6.9: الكمية المستعملة من بعض عوامل وقاية النبات.

العامل الفعّال	استعمل في عام	الجرعة (g/ha)
A. مبيدات الحشرات		
Chlorpyriphos methyl (IXb)	1966	250–1000
Deltamethrin (XIII)	1984	5–20
Indoxacarb (XXV)	1996	12.5–125
B. مبيدات الفطور		
Mancozeb (XXXIa)	1961	1500–3000
Azoxystrobin (IV)	1992	100–375
Epoxyconazole (XVI)	1993	125
C. مبيدات الأعشاب		
2,4-D (XIV)	1942	300–2300
Atrazine (III)	1957	≤1500
Nicosulferon (XXXVI)	1990	35–70

توجد متبقيات عوامل وقاية النبات في الأغذية على الأغلب في الفاكهة والخضار (الجدول 7.9). وتحتل مبيدات الفطور الجزء الأكبر من ضمن العوامل النشيطة التـــي ميزت (الجدول 8.9). ولذلك علينا الانتباه بخاصة إلى هذه المبيدات في الجدول 5.9.

3.2.4.9 مبيدات الأعشاب Herbicides

يميز هنا بين مبيدات الأعشاب لا نوعية ومبيدات الأعشاب النوعية. تقوم الأولى بمنع نمو النباتات المزروعة والأعشاب البرية. ولذلك تستعمل فقط قبل بذر البذار. إلا أن إدخال الجينات المقاومة في فول الصويا والذرة وبذور اللفت، من ضمن نباتات أخرى، وقد سمح للأعشاب البرية في هذه المحاصيل أن تكافح باستعمال مبيدات الأعشاب لا نوعية حتـــى أثناء فترة النمو.

الجدول 7.9: الأغذية التـــي وجد فيها ثمالات من مبيدات الآفات أعلى من الحد الأقصى المسموح به.

الغذاء	N	N_O	N_R	N_H	N_H	(%)
A. الحبوب						
الشيلم	23	11	11	1	4.3	
الرز	159	126	31	2	1.3	
الطحين	301	186	113	2	0.7	
B. الأغذية من منشأ حيوانـــي						
لحم دجاج	583	322	259	2	0.3	
جبنة وخثرة	273	100	172	1	0.4	
لحم خاروف	24	11	11	2	8.3	
بيض طيور	324	125	197	2	0.6	
C. الفاكهة والخضار						
أناناس	64	23	28	13	20.3	
تفاح	456	161	277	18	3.9	
مشمش	159	54	88	17	10.7	
باذنجان	185	122	51	12	6.5	
أجاص	426	139	243	44	10.3	
قرنبيط	123	62	58	3	2.4	
فول بقشره	109	62	40	7	6.4	
بروكلي	14	12	1	1	7.1	
توت أسود	8	0	6	2	25.0	
ملفوف صيني	32	18	8	6	18.8	
بازلاء حب	122	45	66	11	9.0	
فريز	894	173	663	58	6.5	
تين مجفف	6	3	2	1	16.7	
شمر	10	7	1	2	20.0	
جريب فروت	51	22	28	1	2.0	
كرنب	11	6	2	3	27.3	
خيار	381	214	140	27	7.1	(11.4)
بندق	39	36	2	1	2.6	
التوت الأزرق	54	41	12	1	1.9	
توت عليق	59	27	27	5	8.5	
عنب بذري	107	25	67	15	14.0	(17.2)
كرز	173	101	69	3	1.7	
كيوي	102	47	54	1	1.0	
لفت	64	46	14	4	6.3	
مندرين	233	26	187	20	8.6	
مانجو	45	25	17	3	6.7	
بطيخ أصفر	32	13	18	1	3.1	
برتقال	209	34	164	11	5.3	
بابايا	24	13	4	7	29.2	
فليفلة حرصية	922	367	403	152	16.5	(21.5)
بقدونس	30	13	12	5	16.7	
دراق	271	110	125	36	13.3	
خوخ	158	93	62	3	1.9	
كرات	13	12	0	1	7.7	
جرجير	80	8	52	20	25.0	(30.1)

الجدول 7.9: يتبع

الغذاء	N	N_O	N_R	N_H	N_H	(%)
سلطة	451	153	255	43	9.5	
هليون	135	104	29	2	1.5	
سبانخ	87	72	11	4	4.6	
بندورة	691	333	311	47	6.8	
عنب	933	157	645	131	14.0	(12.9)
ليمون	300	124	149	27	9.0	
كوسا	89	52	34	3	3.4	

[a] N: عدد العينات، N_O: عدد العينات التـــي لم يوجد فيها ثمالات.

N_R: عدد العينات فيها ثمالات ومنها الكمية العظمى المسموح بها.

N_H: عدد العينات التـــي فيها ثمالات أعلى من الكمية العظمى المسموح بها.

N_H: بالمئة (مع اعتبار العدد الكلي)

[b] ضمن قوسين قيم تعود إلى عام 2004.

تقوم مبيدات الأعشاب النوعية بتثبيط نمو الأعشاب البرية بينما تحافظ على النباتات المزروعة. ويتحقق هذا الفعل الانتقائي لأن النبات المزروع يفكك بسرعة المبيد العشبـــي، وهو بذلك لا يشبه العشب. أول المبيدات العشبية ذات الانتقائية النوعية هو 4,2-ثنائي كلورو فينوكسي حمض الخل (XIV)، الذي يقوم بإزالة الأعشاب ثنائية الفلقة وليس نباتات الحبوب أحادية الفلقة

ومن مبيدات الأعشاب الانتقائية النوعية الجديدة مركبات أميدو سلفورون (I)، ميزوسلفورون ميتيل (XXX III) ونيوكوسلفورون (XXX VI)، التـــي تنتمي إلى فئة سلفونيل يوريا. وهي مواد نشيطة جداً، لذلك يستعمل منها كمية صغيرة جداً (مقارنة مع أترازين (III) ونيكوسلفورون (XXX VI) في الجدول 6.9). كما هي الحال مع PPA الأخرى، فإن الآلية البيوكيميائية لنشاط معظم مبيدات الأعشاب معروفة (الأمثلة في الجدول 5.9). وغالباً ما تهدف المبيدات موقع تفاعل في صانعات اليخضور.

3.4.9 التحليل Analysis

يهدف التحليل إلى تحري عوامل وقائية النبات التـــي لم تسجل وعرض الحالات التـــي تجاوزت الحدود العظمى المسموح بها. ويضاف أنه من الضروري الاستمرار في قياس تلوث الأغذية بعوامل وقاية النبات (المراقبة، قارن 4.4.9).

إن تحليل المتبقي من PPA صعب لأن عدد العوامل النشيطة التـــي يجب أن تؤخذ بالاعتبار كبير جداً. وكمثال يوجد في ألمانيا 255 مركباً مسجلاً في عام 2003، وإن الكميات العظمى المسموح بها التـــي اشترطها القانون هي 600 مركب. ولكن علينا الاعتبار أن العالم يستعمل نحو 1000 مركب من العوامل النشيطة، ويزداد التحليل صعوبة بوجود الفروق الكبيرة في البناء الكيميائي وبالاحتياجات للحساب الكمي الدقيق، ولكون الكمية العظمى المسموح بها تقع في مجال زهيد، أي بين 0.001 و10 ملغ/كغ. وتعطى الأمثلة الآتية توضيحاً عن أهم الخطوات بطريقة التحليل (عدة طرق) التي يمكن بها تحليل مجموعة من مبيدات الآفات وتمييزها.

تؤخذ عينة من الفاكهة والخضار (نحو 10 غ) وتوضع في مجانس مع المذيب (أسيتونتريل) الذي يحوي المعيار الداخلي (ثلاثي فينيل فوسفات). يضاف بلا ماء $MgSO_4$ وNaCl لضم الماء. وبعد التنبيذ يحرك مستخلص الطور الصلب مع مادة ماصة في قسامة من الطبقة العليا الطافية من العينة لربط الحموض العضوية والصبغات والسكر. وبعد إجراء التنبيذ الثانـــي تُميز عوامل وقاية البنات مع المعيار الداخلي وتحسب كمياً بجهاز كروماتوغرافيا غازي مع مطياف كتلة (MS). وكبديل يمكن استعمال

كروماتوغرافيا سائلة LC مع MS لكشف المواد المحللة، وفي حالة عوامل النشاط التـــي تتفكك بالحرارة تعد طريقة LC-MC هي الطريقة الملائمة. ويمكن لبعض مبيدات الآفات أن تحدد بدقة باستخدام MS–MS فقط.

إن وجود سلسلة من PPA التي لا يمكن تمييزها بالطريقة المتعددة بسبب قطبيتها واختلاف بنيتها هو كبير جداً. ولتحليل مثل هذه العوامل النشيطة توجد إجراءات واضحة تعتمد على التحليل بالنظائر المخفضة (المبدأ في 1.6.2.5)، وهذه تلعب دوراً في التحليل.

إذا كانت المستقلبات الخاصة بـــ PPA سامة فيجري تمييزها أيضاً أثناء التحليل، مثال ناتج تدرك 4,2-ثنائي ميتيل أنيلين مع العامل النشيط أميتراز (II) وثنائي كلورو اثيلين (DDD) وثنائي كلورو ثنائي فينيلل ثنائي كلورو اثيلين (DDE) مع (XII) DDT.

تتعرض PPA وهي على النبات إلى الضوء ويمكن أن يطرأ عليها تفكك ضوئي ومثالها باراثيون (XXXVII). يتشكل نتروزو باراثيون، من ضمن مركبات أخرى، ويتفاعل مع مكونات الجليدة. والناتج غير ذواب ولا يكشف عنه بالتحليل التقليدي لـــ PPA. ويمكن تمييزها مباشرة على الجليدة بمساعدة تقنية ELISA (المبدأ 3.6.2).

4.4.9 متبقيات PPA وتقويم الاختطار PPA Residues, Risk Assessment

1.4.4.9 تجاوز الكمية العظمى المسموحة Exceeding the Maximum Permissible Quantity

تم في عام 2003 في ألمانيا اختبار 12874 عينة لمعرفة مدى وجود عوامل وقاية النبات النشيطة، وأتت 2515 عينة من برنامج المراقبة (قارن 2.4.4.9) و10359 عينة من البرنامج الرسمي لمراقبة الأغذية. في 42.9% من العينات السابقة لم يعثر على أي من PPA. ووجد في 50.1% من العينات بقايا مساوية أو أقل من الكمية العظمى المسموحة، في حين تجاوزت المتبقيات في 890 عينة 6.9% الكمية القصوى المسموحة.

يُوضح الجدول 7.9 المواد الغذائية، التي كانت أكثر تأثراً لأنه تم تجاوز الحد الأعلى المسموح في أكثر من 10% من عينات الأناناس، والمشمش، والأجاص والتوت الأسود، والملفوف الصينـــي، والتين المجفف، والشمر، وكرنب، وكشمش، والبابايا، والفليفلة الجرسية، والبقدونس، والدراق، والجرجير، والعنب. وتشير الأرقام العائدة لعام 2004 إلى وجود بعض الأغذية أكثر تلوثاً. يُوضح الجدول 8.9 مدى تواتر وجود العوامل النشيطة الأفرادية، فقد تم تحري وجود سيانيد الهيدروجين والبروميد وكلورميكوات في كل عينة من الحبوب. ووجد آخر عاملين نشيطين بتواتر أكبر في الفاكهة والخضار. ووجدت مجموعة مانيب وامتراز وكلوربيريفوس، وكاربيندازين، وسيبرودينيل، وبروسيميدون في نسبة 10% وأكثر من العينات في الأغذية السابقة. ويعود تواتر وجود البروميد إلى الحقيقة أنه مادة طبيعية وواسعة الانتشار، إلا أن وجود تراكيز أعلى منها يدل على استعمال مستدخنات تحوي بروميد، مثل ميتيل بروميد (XXXV) في معاملة التربة أو في التخزين.

نظم الاتحاد الأوروبـــي برنامج مراقبة لمبيدات الآفات ساهم فيه النرويج، ايسلاند، ليشتينشتاين في عام 2002. وقامت في تحري وجود ما مجموعه 41 من مبيدات الآفات في الأجاص والموز، البرتقال/مندرين، الدراق/خوخ، الفاصولياء، البطاطا، الجزر والسبانخ.

وجدت بقايا تركيزها أعلى من الحد الأقصى المسموح في السبانخ (13% من العينات المختبرة)، بعدها الفاصولياء (7%)، ثم البرتقال/مندرين (4%)، والدراق/خوخ (3%). ومن ضمن العوامل النشيطة وجدت بقايا مجموعة مانيب تزيد عن الحد الأقصى المسموح بمعدل 1.19% من المجموع الكلي للعينات المختبرة.

الجدول 8.9: عدد عينات الغذاء وفق كل عامل فعّال لوحدة التـــي حللت في ألمانيا في عام 2003[a]

العامل الفعال	N_1	N_2	N_2 (%)	التركيز (ملغ/كغ)
		A. الحبوب		
Hydrogen cyanide (V)	40	40	100	0.1
Bromide	80	62	77.5	0.25
Chlormequat (VIII)	46	20	43.5	0.01
Ethephon (XVII)	37	12	32.4	0.2
Primiphos methyl (XXXIX)	195	19	9.7	0.02
Flurtamone (XXI)	20	1	5.0	0.005
Phosphide/PH3 (XXXVIII)	28	1	3.6	0.01
DDT (XII)[b]	99	3	3.0	0.2
		B. الخضار والفواكه		
Bromide	562	254	45.2	0.01
Chlormequat (VIII)	1416	338	23.9	0.01
Maneb group (XXXI)[c]	1890	367	19.4	0.01
Amitraz (II)	315	49	15.6	0.01
Chlorpyriphos (IXa)	5412	617	11.4	0.01
Carbenedazine (VI)	2608	273	10.5	0.005
Cyprodinil (XI)	3894	396	10.2	0.05
Procymidone (XL)	5264	524	10.0	0.01
Thiabendazole (XLIV)	2621	250	9.5	0.005
Fenhexamide (XVIII)	1460	129	8.8	0.03
Endosulfan (XV)	5363	417	7.8	0.005
Imazalil (XXIV)	4387	314	7.2	0.05
Mepiquat (XXVII)	1127	71	6.3	0.01
Fludioxonil (XX)	3715	216	5.8	0.005
Tolylfluanid (XLVI)	5052	287	5.7	0.001
Captan (V)/Folpet (XXII)	5041	261	5.2	0.01
Pyridaben (XLI)	1692	72	4.3	0.005
Pyrimethanil (XLII)	3399	146	4.3	0.005
Vinclozolin (XLVIII)	5196	199	3.8	0.01
Methidation (XXXIV)	5389	184	3.4	0.02
Trifloxystrobin (XLVII)	1079	36	3.3	0.005

[a] حلل 373 عينة (حبوب) أو 399 (فاكهة وخضار) لمعرفة ما فيها من العوامل الفعالة وذكرت العينات التـــي فيها $N_2 \leq$ 3%.

N_1: عدد العينات؛ N_2: عدد العينات التـــي فيها تركيز العامل الفعّال يساوي أو أعلى من التركيز المذكور في العمود على اليمين.

N_2 (%): نسبة N_2 قياساً على N_1.

[b] متضمنة نواتج التدرك.

[c] محسوبة على أساس CS_2.

وبين برنامج مراقبة لمبيدات الحشرات في الولايات المتحدة في عام 2002 أن DDT (0.0001 - 0.025 ملغ/كغ) كان أكثر العوامل النشيطة وجوداً، فقد عثر عليه في 21% من العينات. ووجدت المركبات النشيطة الآتية في أكثر من 10% من العينات المختبرة، ميتيل كلوربيريفوس (17%، 0.0002 - 0.59 ملغ/كغ) والاثيون (15%، 0.0007 - 0.071 ملغ/كغ)، اندوسلفان (14%، 0.0001 - 0.166 ملغ/كغ)، دايالدرين (11%، 0.0001 - 0.01 ملغ/كغ).

2.4.4.9 تقويم الاختطار Risk Assessment

استعملت نتائج برنامج مراقبة الأغذية في 1995-2002 لإجراء تقويم لاحتمال الخطر. وفي تلك الفترة حللت 30682 عينة تمثل 180 نوعاً مختلفاً من الأغذية لمعرفة مدى وجود 160 من عوامل وقاية النبات. لم يعثر على مواد نشيطة أو عثر فقط على أثار زهيدة في 45.7% من العينات. وقد حددت العينات التـــي تجاوزت فيها المتبقيات الكميات القصوى المسموحة بـــ

2.6% من العينات.

إن PPA التـــي تم اختيارها لتقويم الاختطار هي تلك العوامل النشيطة التـــي قدرت كمياً في 5% على الأقل من العينات العائدة لثلاثة أنواع أو أكثر من المواد الغذائية. يوضح الجدول 9.9 هذا الانتقاء. حسب مدخول الطعام استناداً إلى نتائج الدراسة الوطنية للاستهلاك، التـــي جرت في ألمانيا الاتحادية بين عام 1985-1988 (قارن 2.3.9).

تبين النظرة السريعة للنتائج الموجودة في الجدول 9.9 أن القيم المرجعية لعوامل وقاية النبات التـــي تم اختيارها تستعمل بمعظمها بنسبة أقل من 1% والاستثناء الوحيد هو داي ثيوكربامات الذي يستعمل بمعدل 7.7-18.3% وقد وجدت القيمة الدنيا في مجموعة من الرجال (النساء 9.6%) والحد الأعلى في الأطفال (4-6 سنة). والسبب في ذلك الاختلاف ربما يعود إلى أن الرجال يستهلكون فاكهة أقل مما يستهلك الأطفال. فالفاكهة قد تحوي متبقيات من داى ثيو كربامات التي تستعمل في الوقاية من الأمراض الفطرية.

وقد خلص المكتب الاتحادي الألمانـــي لحماية المستهلك وسلامة الأغذية إلى الاستنتاجات الآتية من نتائج المراقبة: إن استعمال القيم المرجعية السمية (المدخول اليومي المسموح أو المتحمل) بدون استثناء صغير جداً ، فهو نحو 1% لعوامل وقاية النبات ومركبات الكلور العضوية المستديمة والتـــي تم تحليلها. لوحظ تعرض حقيقي واحد فقط مع داى ثيو كربامات. ويجب الأخذ بالاعتبار أن النتائج يمكن أن تتراكب جزئياً مع المتبقيات الطبيعية العائدة للمواد التـــي تحوي الكبريت. والنتائج التـــي تم الحصول عليها حتـــى الآن لا تمثل التلوث المحتمل للمستهلكين من متبقيات عوامل وقاية النبات، لأن مجال التحليل لم يشمل جميع المواد النشيطة من عوامل وقاية النبات ومستقبلاتها، وإنما شمل فقط نحو 160 مادة لها علاقة مع الأغذية.

توجد النتائج الأخيرة لبرنامج مراقبة الغذاء في التقرير المطبوع سنوياً على سلامة الأغذية على الشابكة.

الجدول 9.9: استعمال القيمة المرجعية[a] (مراقبة الغذاء 1995-2002).

العامل الفعال	ADI المرجعية[b] (ميكروغرام/كغ كغ/يوم)	الاستعمال (%)
Bromide	1000	0.7 – 1.3
Carbenedazine (VI)	30	0.2 – 0.5
Captan (V)/Folpet (XXII)	100	0.03 – 0.10
Chlorpyrifos (IXa)	10	0.1 – 0.3
Dithiocarbamates[c]	3[d]	7.7 – 18.3
Iprodion (XXVI)	60	0.2 – 0.4
Pirimiphos methyl (XXXIX)	30	0.1 – 0.3
Procymidon (XL)	100	0.03 – 0.09
Thiabendazole (XLIV)	100	0.1 – 0.4
Vinclozolin (XLVIII)	10	0.8 – 3.5

[a] يعرّف الاستعمال (%) بأنه نسبة المدخول اليومي المقدّر (ميكروغرام/يوم) للعامل الفعّال منسوباً إلى القيمة المرجعية الملائمة.

[b] ADI، لتعريفها انظر 1.9.

[c] ثنائي ثيوكربومات: مانكوزيب (XXXIa)، مانيب (XXXIb)، ميترام (XXXIc)، زينيب (XXXIe)، ثيرام (XLV)، فيربام (XIX)، زيرام (XLIX)، بروبينيب (XXXIb).

[d] أن قيمة ADI لثنائي ثيوكربامات تقع بين 3-30 ميكروغرام/كغ كغ/يوم. أخذت القيمة الدنيا كأساس للحساب.

3.4.4.9 مبيدات الآفات الطبيعية Natural Pesticides

يجب عدم إهمال مبيدات الآفات الطبيعية عند تقويم الاختطار. وقد بين Ames وGold (2000) أن المقارنة مع مبيدات الآفات الاصطناعية توضح أن مبيدات الآفات الموجودة طبيعياً في الأغذية لها أهمية كبيرة. ومن هذه المواد التـــي تنتجها النباتات لحماية نفسها من الأحياء الدقيقة والحشرات، مثل ألليل أيزوثيوسيانات، بنـــزألدهيد، حمض كفئيك، كابساسين، كاتيشين، استراغول، d-ليمونين، 4-ميتيل كاتيشين.

وفي هذه المواد نسبة مئوية عالية من المواد المسرطنة كما في مبيدات الآفات الاصطناعية. وقد قدر في الولايات المتحدة (يجب أن تتشابه الظروف مع أوربا) أن استهلاك الناس للأغذية يبلغ في المتوسط 1500 ملغ للفرد في اليوم من مبيدات الآفات الطبيعية، ولا يصل من المبيدات الاصطناعية إلا 0.09 ملغ. وكخلاصة نقول إنه يمكن الاستنتاج أن الاختطار الذي يضرُّ بصحة المستهلك غير مميز في حالة الاستعمال المنظم والصحيح للـــ PPA المسجلة.

5.9 الأدوية البيطرية ومضافات العلف Veterinary Medicines and Feed Additives

1.5.9 مقدمة Foreword

تعتمد الممارسة العملية الحديثة لرعاية الحيوان على الاستعمال الواسع للأدوية البيطرية، التـــي لا تستخدم فقط للمعالجة ولكن وإلى حد كبير في الوقاية ولأهداف اقتصادية (لاختزال زمن نمو الحيوان أو مدة التغذية، لتخفيف احتمال خطر الخسائر). يدخل إلى الإنسان متبقيات من التحضيرات البيطرية من خلال الأغذية التـــي يأكلها بكميات قليلة ولكن بصورة مستمرة، وبالتالي يمكن أن تشكل خطراً على الصحة. ولم تفحص هذه الاحتمالية على المدى الطويل. ولذلك، وكما في حقل مبيدات الآفات يجب العمل على دعم الإجراءات الملائمة (فرض تعليمات قانونية ملزمة، ضبط طرق التحليل أو الإشراف، توضح المشاكل السمية). التـــي تهدف في الأخير إلى حماية صحة الإنسان.

وفي الفقرات الآتية شرح مختصر لبعض المجموعات الهامة من الأدوية البيطرية، كما يعطي الجدول 10.9 والشكل 3.9 مراجعة لاستعمالها وبنيتها الكيميائية.

الجدول 10.9: الأدوية البيطرية (صيغ بنيات بعضها موجودة في الشكل 3.9).

العدد	أصناف المركبات	أمثلة
مضادات حيوية		
I	Sulfonamides	Sulfapyridine (Ia), Sulfathiazole (Ib)
II	β-Lactams	Amipicillin (IIa), Amoxycillin (IIb)
III	Tetracyclines	Tetraycline (IIIa), Oxytetracycline (IIIb)
IV	Aminoglycosides	Streptomycin (IVa), Dihydrostreptomycin (IVb)
V	Macrolides	Tiamulin (Vt)
VI	Crinolines & Fluorochinolones	Ciprofloxacin (VIa), Marbofloxacin (VIb)
طاردات الديدان		
VII	Benzimidazoles	Fenbendazole (VIIa), Mebendazole (VIIb)
VIII	Tetrahydroimidathiazoles	Levamisol (VIIIa), Morantel (VIIIb)
IX	Avermectins	Ivermectin (IX)
كابحات الأكريات		
X	Different classes	Dicoquinat (Xa), Clopidol (Xb), Lasalocid (Xc)

2.5.9 المضادات الحيوية Antibiotics

تستعمل المضادات الحيوية لوقف العدوى، كما في التربية المكثفة لأعداد كبيرة من الحيوانات وفي معالجة الأمراض المعدية. وتؤدي أيضاً إلى تحسين استعمال الأعلاف بما أنها تثبط نمو الميكروفلورا (النبيت المجهري) الموجودة في الجهاز الهضمي لحيوانات

المزرعة، مما يجعل الحيوان يكتسبُ وزناً سريعاً. وقد انتقد هذا التطبيق للمضادات الحيوية كمعززات للنمو في الاتحاد الأوروبـــي. وقد أدى إلى منعه. يشكل المدخول الثابت من المضادات الحيوية، حتـــى لو كان منخفضاً، احتمال خطر على صحة الإنسان لاحتمال تكوّن مقاومة في الأحياء الدقيقة وحدوث تفاعلات تحسس.

3.5.9 طاردات الديدان Anthelmintics

تغدو الحيوانات وهي في المرج والحظائر في تماس مع مخرجاتها وبالتالي مع الديدان في جميع مراحل تطورها. ولذلك تستعمل طاردات الديدان ضد الأمراض المتسببة من الديدان.

4.5.9 كابح الأُكْرِيَّات Coccidiostats

تضاف المركبات التـــي تتبع هذه الفئة من الأدوية البيطرية إلى علف الحيوان للتغلب على أمراض داء الأكريات (مثل التهاب الأمعاء أو الدنف) الذي تسببه البروتوزوا التـــي تعيش في الأمعاء كطفيليات. وأكثر الحيوانات إصابة الدواجن والأرانب. وقد توجد بقاياها في البيض.

5.5.9 التحليل Analysis

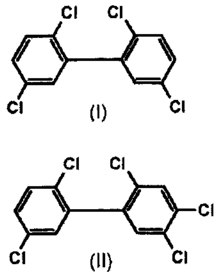
يهدف التحليل هنا إلى الآتـــي:

- كشف الأدوية المحظورة وتلك التـــي لم يوافق عليها، مثل كلورام فينيكول (XIt)، نتروفوران (مشتقات 2-نتروفوران، مثل نتروفورانتيون XIIt). عوامل التسمين التـــي لها نشاط استروجينـــي مثل 17-استراديول (XIIIt)، ثنائي أثيل ستيل بيسترول (XIVt)، زيرانول (XVt).
- للكشف عن متبقي عامل معالجة موافق عليه والذي مازال ضمن الحد الأقصى المسموح (MRL قارن 1.9).

يبدأ التحليل بإجراء مسح. ويكشف عن المضادات الحيوية بمساعدة البكتريا التـــي يتثبط نموها. ويتم التفريق بينها بالفصل بالرحلان الكهربائي الأولي. من حيث المبدأ تتبع نفس طرق العزل والفصل والتقنيات المطيافية للتمييز الواضح للأدوية البيطرية كما في مبيدات الآفات (قارن 3.4.9). كما تستعمل المقياسات المناعية الإنزيمية أيضاً (قارن 3.6.2).

6.9 عديدات الكلور ثنائيات الفينيل (PCBs) Polychlorinated Biphenyls (PCBs)

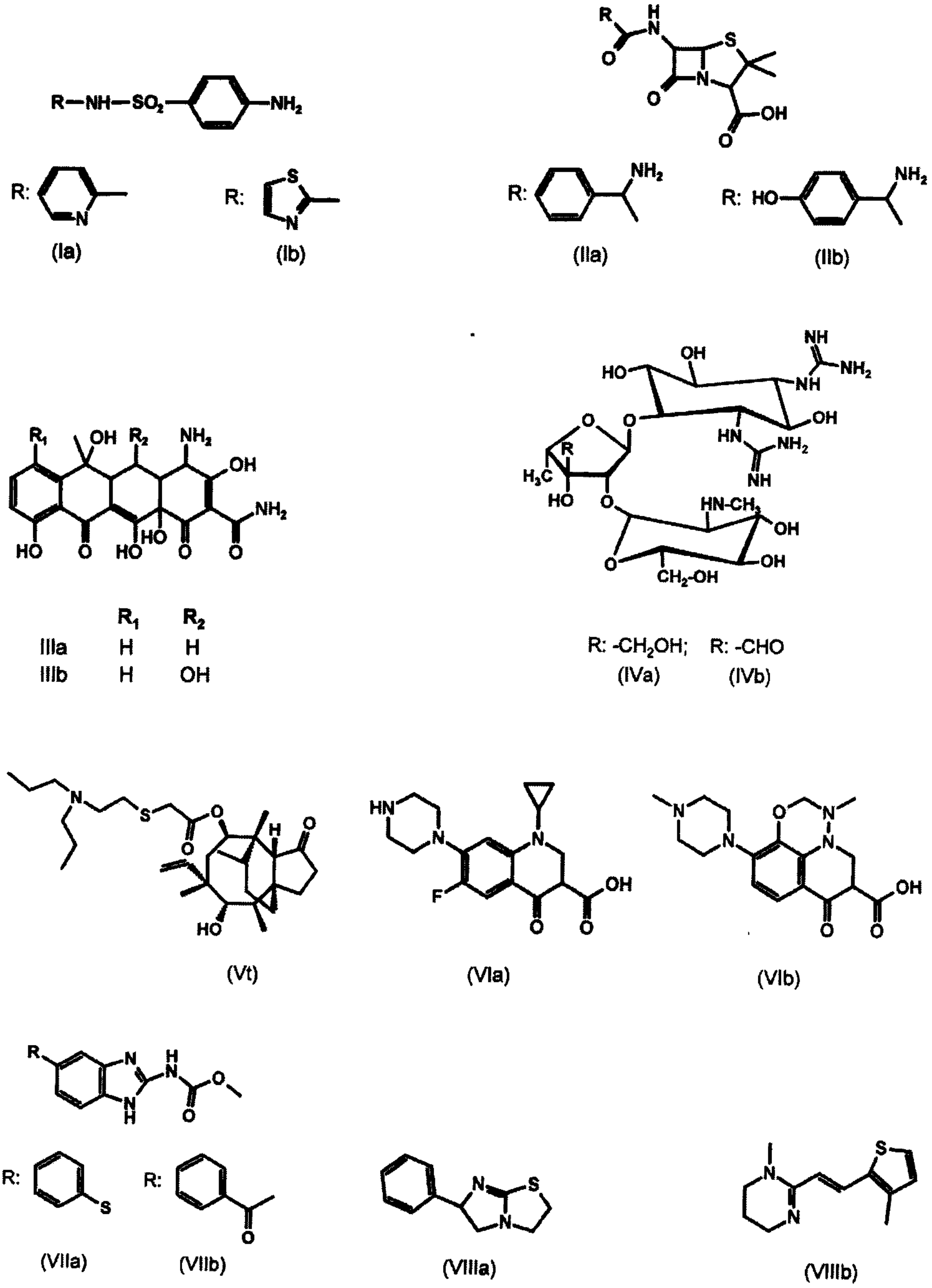
إن PCBs خلائط معقدة من المواد التـــي طرحت في الأسواق منذ عام 1950. وهي واسعة الاستعمال، فمثلاً في زيت المحولات، والسوائل الهيدرولية، أوساط تبادل الحرارة، السائل ثنائي الكهربائية في المكثفات، المواد الملدنة، والمضافات في حبر الطباعة. تعطي الصيغة 3.9، مركب (I) وهو 2,2′,5,5′-رباعي كلورو ثنائي فينيل، والثانـــي (II) 2,2′,4,5,5′-خماسي كلورو ثنائي فينيل.



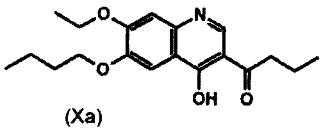
(3.9)

ونتيجة لانتشار استعمالها فقد أصبحت PCBs بتماس مع الأغذية. وبسبب استمراريتها وذوبانها في الدهون، فهي تشبه

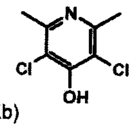
بذلك DDT (قارن 1.2.4.9). ولهذا نجد أنه يزداد تميزها في الأغذية الدهنية منذ اكتشافها. وهذا أدى مع ما عرف من أنها تعطي ديوكسينات شديدة السمية (قارن 10.9) في احتراقها قد أدى حظر إنتاجها وتطبيقها في عام 1989. وفي ألمانيا تناقص التلوث من PCBs في دهن الحليب (ملغ/كغ) من متوسط 0.012 (1986)، 0.007 (1992)، 0.003 (2001).



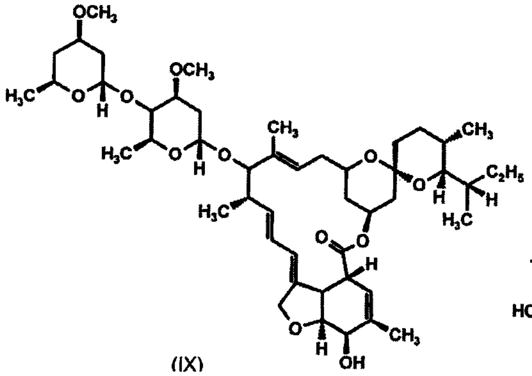
الشكل 3.9: بنيات أدوية بيطرية مختارة. الأرقام الرومانية ترجع إلى الجدول 10.9 والمتن (قارن 5.5.9)



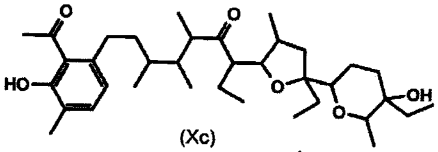
(Xa)



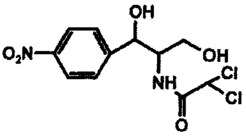
(Xb)



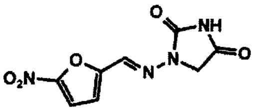
(IX)



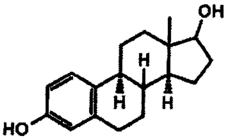
(Xc)



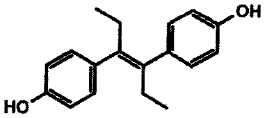
(XIt)



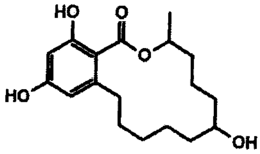
(XIIt)



(XIIIt)



(XIVt)



(XVt)

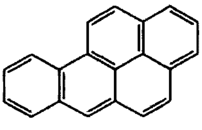
الشكل 3.9: تابع

7.9 المواد المؤذية من العمليات الحرارية Harmful Substances from Thermal Processes

1.7.9 الهيدروكربونيات العطرية عديدة الحلقات (PAHs)

Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs)

يعطي حرق المواد العضوية مثل الخشب (دخان الخشب وناتجه من التقطير شبه الجاف، وطور البخار لدخان الخشب) والفحم أو زيت الوقود تفاعلات تفكك حرارية تنتج عدداً كبيراً من هيدروكربونيات العطرية عديدة الحلقات (ميز نحو 250 منها) مع أكثر من ثلاثة حلقات بنـــزينية مصهورة بصورة مستقيمة أو مائلة، وهي كلها مسرطنة بدرجات مختلفة. أن كمية وتنوع هذه المركبات المتولدة يتأثر عامة بالظروف التـــي يتم فيها الحرق. يستخدم بنـــزو (a) بيرين (BaP) (المعادلة 4.9) كمركب دليل.



(4.9)

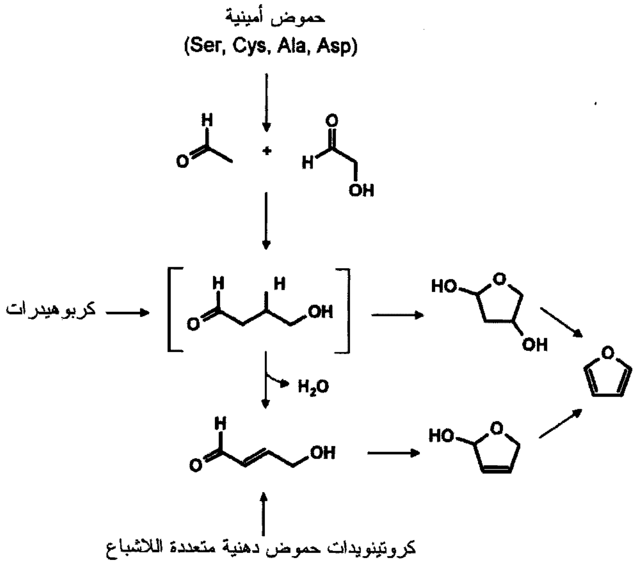
يتسبب في تلوث الأغذية بمركبات عديدات الحلقات الهيال من الجو (كما يحدث عادة مع الفاكهة والخضار الورقية في المناطق الصناعية) أو بالتجفيف المباشر للحبوب باستعمال غازات الاحتراق، أو بالتدخين أو بالشوي (شوي المباشر على الفحم، تدخين النقانق، الخنـــزير أو السمك، تحميص القهوة). تتراكم PAHs في النسج عالية الدهن. ويجب أن لا يتجاوز كميتها في اللحم ومنتجات اللحوم المصنعة 1 ميكروغرام/كغ في الناتج النهائي مقاسة على أساس BaP. وقد تم خفض التلوث بـــ BaP إلى هذا الحد باستعمال تقنيات التدخين الحديثة. ويمكن تحمل كحد أقصى 5 ميكروغرام/كغ من BaP في السمك المدخن. وقد وجدت قيم أقل من 1.6% ميكروغرام/كغ في 95% من العينات المختبرة في مراقبة الأغذية في عام 2005.

2.7.9 فوران Furan

يحتمل أن يكون الفوران مادة مسرطنة. وتحدث في الأغذية المعرضة للحرارة. خاصة في القهوة المحمصة. وقد أعطي التحليل باستخدام التخفيف والنظائر باستعمال [$^2H_4$]-فوران كمعيار داخلي 2.4-4.3 ملغ/كغ في مختلف المنتجات من مساحيق القهوة. كما تحوي أغذية الأطفال مثل هريس الجزر وهريس البطاطا والسبانخ على 74 و75 ميكروغرام/كغ بالتتالي. يتشكل الفوران من الحموض الأمينية التـــي تعطي أسيت ألدهيد وغلايكول ألدهيد بتأثير التدرك الحراري (الشكل 4.9). يتبعها خطوات تفاعل يدخل فيها تكاثف الألدول، وتحليق وإزالة الماء. ومن طلائع الفوران أيضاً الكربوهيدرات والحموض الدهنية اللامشبعة وأشباه الكروتين (الشكل 4.9). ويتشكل الفوران من التحلل الحراري لحمض اسكوربيك.

3.7.9 أكريلاميد Acrylamide

استعمل البولي أكريلاميد، الذي ينتج من مونومير أكريلاميد (2-بروبن أميد) لعقود في مختلف العمليات الصناعية، مثال، كمادة مُتندّفة في معالجة ماء الشرب. تم إنجاز العديد من الدراسات السمية على الأكريلاميد لأسباب تتعلق بالصحة المهنية وسلامتها. وقد وضحت هذه الدراسات أنه عند التعرض الكبير (i) ينضم الأكريلاميد إلى الهيموغلوبين في الدم. (ii) يستقلب إلى مادة نشيطة ابوكسيد غلاسيداميد و(iii) مسرطن عند التعرض المزمن في الحيوانات المختبرة. ولهذه الأسباب وضع الأكريلاميد منذ 20 سنة في الفئة 2A III من المواد المسرطنة. وحسب أدلة الاتحاد الأوروبـــي لماء الشرب يجب أن لا يزيد تركيز الأكريلاميد عن 0.1 ميكروغرام/ل.

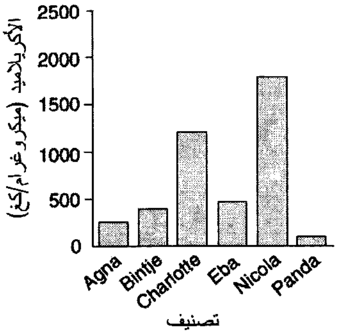


الشكل 4.9: تشكيل الفوران بتسخين الأغذية (بحسب *Yaylayan* 2006,).

من المعروف منذ زمن وجود تراكيز عالية نسبياً من الأكريلاميد في دخان التبغ، ولكن في عام 2002 وصف هذا المركب لأول مرة كمكون في مختلف أنواع الأغذية المعاملة حرارياً، وبخاصة في منتجات البطاطا المصنعة مثل الرقائق كما يحوي الخبز والكيك الجيدين تراكيز عالية نسبياً (الجدول 11.9). ويستعمل اليوم للتعيين الكمي، وبصورة رئيسية، المقايسة بالنظائر المستقرة مع GC-MS أو LC-MS مع استعمال الاكريلاميد الموسوم بديتيريوم أو الكربون-13. يدل اختلاف تركيز الأكريلاميد في الأغذية ضمن مجال واسع على أن المواد الأولية وشروط الإجراءات التصنيعية لها دور مؤثر معتد على تشكيل الاكريلاميد. وهكذا يمكن القول إن تشكيل الاكريلاميد في منتجات البطاطا تتغير بوضوح اعتماداً على طرز البطاطا (الشكل 5.9)، وأن تركيز الاكريلاميد ينخفض بوضوح عند خفض درجة حرارة التسخين كما في القلي العميق. وكما ورد في الفقرة 1.4.4.2.1 يتشكل الاكريلاميد بصورة مفصلة بتفاعل الحمض الأميني اسبارجين مع الكربوهيدرات المرجعة (أو نواتج تدركها). وفي الحقيقة دلت الدراسات مع الاسبارجين الموسوم بالنظائر أن الهيكل الكربوني للحمض الأميني قد احتُفظ به في الأكريلاميد. وهكذا فإن تشكيل الأكريلاميد، كما في حالة البطاطا، يحدث بعد التسخين لفترة، ويرتبط أفضل مع تركيز الغلوكوز والفركتوز في البطاطا الطازجة أكثر من ارتباطه مع تركيز الاسبارجين الحر، رغم أن البطاطا فيها تركيز عالٍ جداً من الاسبارجين الحر وبمعدل 2-4غ/كغ وزن جاف. وفي حالة خبز الزنجبيل، بالإضافة إلى تركيز الأسبارجين الحر فيه فإن NH_4HCO_3، الذي استعمل كمسحوق خبير مُيّز على أنه معزاز لتشكيل الاكريلاميد.

الجدول 11.9: التراكيز القصوى ومجال اختلاف الاكريلاميد في أغذية مختارة.

الغذاء		التركيز (µg/kg)
خبز زنجبيل	7800	(7800 – 80)
رقائق البطاطا	3700	(3700 – 100)
خبز هش	2800	(2800 – 25)
مكسرات محمصة	2000	(2000 – 10)
قهوة مطحونة	500	
لحم مشوي	50	
خبز	40	



الشكل 5.9: تشكل الأكريلاميد خلال قلي شرائح بطاطا من مختلف الطراز (بحسب *Amerein*, 2003).

ومن الطرق التي يمكن بها خفض تركيز الاكريلاميد في الأغذية، بالإضافة طبعاً إلى الحلمهة الإنزيمية للأسبارجين بالأسبارجيناز، استعمال مضافات مختلفة، خفض رقم pH، وخفض درجة الحرارة. واستناداً إلى حسابات حديثة يبلغ المدخول اليومي للاكريلاميد من الأغذية في ألمانيا نحو 0.57 ميكروغرام/كغ وزن الجسم.

8.9 النترات، النتريت، نتروزوأمين Nitrate, Nitrite, Nitrosamines

1.8.9 النترات، النتريت Nitrate, Nitrite

تستطيع النباتات التـــي تعود إلى المجموعة A في الجدول 12.9 أن تخزن نترات أكبر بكثير من تلك الموجودة في المجموعة B وC، حيث تعتمد كمية النترات فيها، من ضمن أمور أخرى، على كمية السماد الآزوتـــي المستعمل في نموها. حتـــى الضوء يلعب دوراً لأن بعض النباتات تخزن نترات أكثر عندما تفقد الضوء، بالإضافة طبعاً إلى خصائص التربة. ويعد من مصادر النترات للإنسان الأغذية الحيوانية المنشأ الواردة في الجدول 13.9 وماء الشرب (قارن 3.1.23). وقد حسب من الدراسة الوطنية للاستهلاك (قارن 2.3.9) أن مدخول النترات كان عالياً في الأطفال من عمر 4-6 سنوات (الجدول 14.9). يتبعه النساء والرجال الذين يفضلون الفواكه والخضار في وجباقم بدلاً من اللحم والسمك. ووجد أن الجرعة المقبولة يومياً من النترات تستعمل من قبل 23-40% من السكان.

الجدول 12.9: تركيز النترات في الخضار.

A. *تركيز عالي (1000 – 4000 ملغ/كغ وزن طازج).*
ملفوف صيني، سلطة الذرة، الخس، شوندر أحمر، فجل، جرجير، سبانخ، شمر
B. *تركيز وسطي (500 – 1000 ملغ/كغ وزن طازج)*
باذنجان، ملفوف أبيض، قرنبيط، ملفوف أحمر، جزر، كوسا، كرات، ملفوف لذيذ، كرنب، كرفس.
C. *تركيز قليل (500 > ملغ/كغ وزن طازج)*
بازلاء، حبوب، فول أخضر، خيار، بطاطا، ثوم، الفاكهة، الفليفلة الجرصية، ملفوف بروكسل، بندورة، بصل.

تأتـــي النترات أساساً من اللحم المعالج ومنتجات اللحوم (الجدول 12.9) ويبلغ الإمداد اليومي منها بنحو 0.25 ملغ NO_2^-.

ومن الجدير بالملاحظة أن كمية النترات المتشكلة كل يوم في عضوية الإنسان تبلغ نحو 1 ملغ/كغ وزن الجسم، وهي تعادل تماماً مدخولها من الأغذية. وطليعة النترات في الإنسان الأرجينين الذي ينشطر ليعطي NO وستيرولين (قارن 8.1.2.7.3). يتأكسد NO إلى N_2O_3، الذي يتفاعل مع الماء ويعطي نترات. يؤكسد الهيموغلوبين النتريت إلى نترات، مؤدياً إلى إعطاء ميتيموغلوبين الذي لا يستطيع نقل الأكسجين. ولذلك فإن النترات سامه وبخاصة للأطفال (زراق) لأن ميتيموغلوبين رودكتاز لديهم لا تزال ضعيفة النشاط. ويقوم هذا الإنزيم بإرجاع ميتيموغلوبين إلى هيموغلوبين.

تبدأ سمية النترات من إرجاعها إلى نتريت بوساطة البكتريا. ففي الإنسان حوالي 25% من النترات الممتصة من الأغذية تزال باللعاب وحتـــى 7% منها يرجع إلى نتريت في التجويف الفموي خلال 24 ساعة عبر نشاط نترات رودكتاز البكتيري وينقل إلى المعدة. ونحو 90% من كمية النتريت التـــي تصل الجهاز الهضمي تأتـــي من إرجاع النترات.

قاد إرجاع النتريت بوساطة البكتيريا إلى الفرض أن نتروزوأمينات السامة يمكن أن تتشكل داخلياً من نترزة الأمينات (قارن 2.8.9)، وهذا الخطر قد تم تضخيمه. فالنترزة الداخلية المنشأ وصفت بأنها عملياً لا يعتد بها في تقرير التغذية منذ عام 1996.

2.8.9 نتروزوأمينات، نتروزوأميدات Nitrosamines, Nitrosamides

النتروزوأمينات والنتروزوأميدات كلاهما مسرطنات قوية. ويحصل عليها من تفاعل الأمينات الثانوية والأميدات مستبدلة الـــ N وحمض نتروز. إن أيون نتروزونيم NO^+ أو نتروزيل هالوجينين XNO هي المادة المتوسطة الفعّالة.

الجدول 13.9: النترات والنتريت في الحليب، الجبنة ومنتجات اللحوم (ملغ/كغ مادة طازجة).

الغذاء	النترات			النتريت		
	n[a]	المتوسط	الاختلافات	n[a]	المتوسط	الاختلافات
الحليب	16	1.4	4.1-1.0			
الجبنة				39	0.3	1.3-0.2
اللحم	110	7.6	49.5-1.0			
أضلاع خنـــزير مدخن غير مطبوخ	73	68.6	425.5-5.0	47	27.9	94.1-0.2
خنـــزير الغابة السوداء مدخن غير مطبوخ	23	351.0	1384.3-21.6	20	12.3	80.2-1.2
خنـــزير مدخن غير مطبوخ				23	10.7	44.2-0.9
نقانق غير مطبوخة قاسية	20	208.4	1042.0-7.0			
لحم كتف خنـــزير مدخن مطبوخ				44	15.7	91.0-0.8
سلامي				76	5.1	48.7-0.3
نقانق طرية طازجة				35	6.9	45.6-0.2
نقانق مقلية				108	3.5	41.5-0.2
نقانق خنـــزير ناعمة				32	7.8	18.6-0.2
نقانق كبد العجل، ناعمة				19	5.4	12.3-1.9
فلية رنكة مالحة	154	27.4	405.0-1.0			
سمك رنكة	103	74.7	276.0-19.0			

[a] عدد العينات

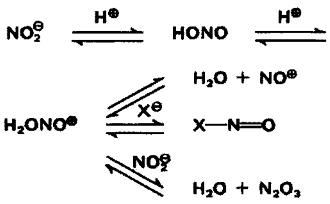
الجدول 14.9: مدخول النترات واستعمال القيمة المرجعية (مراقبة الغذاء 1995 – 2002).

مجموعة الأفراد	المدخول (ملغ/يوم)	(ملغ/كغ/يوم)	الاستعمال %-ADI[a]
الأطفال 4-6 سنوات	30.6	1.465	40.1
الأطفال 7-10 سنوات	37.7	1.220	33.4
الرجل	64.6	0.830	22.7
الرجل الذي يأكل السمك	69.0	0.862	23.6
الرجل الذي يأكل اللحم	73.3	0.921	25.2
الرجل الذي يأكل الخضار والفواكه	90.8	1.155	31.6
المرأة	61.0	0.950	26.0
المرأة التي تأكل السمك	67.8	1.034	28.3
المرأة التي تأكل اللحم	70.0	1.064	29.2
المرأة التي تأكل الخضار والفواكه	86.2	1.328	36.4

[a] إن قيمة ADI للنترات هي 3.65 ملغ/كغ/يوم.

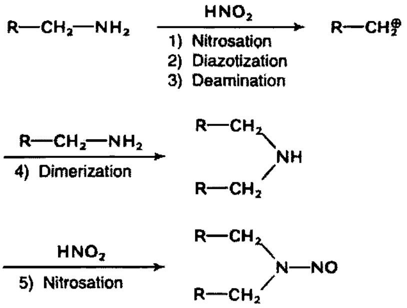
$$RR'NH + HONO \longrightarrow RR'N{-}NO \quad (5.9)$$

$$R{-}CO{-}NHR' + HONO \longrightarrow R{-}CO{-}N(NO){-}R' \quad (6.9)$$



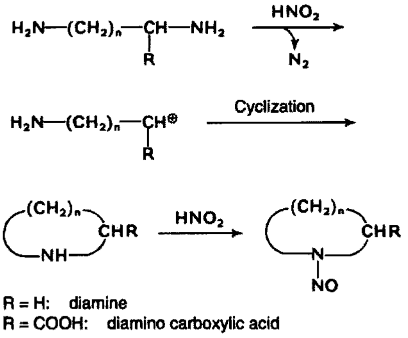
(7.9)

كما تتشكل أيضاً النتروزو أمينات من الأمينات الأولية.



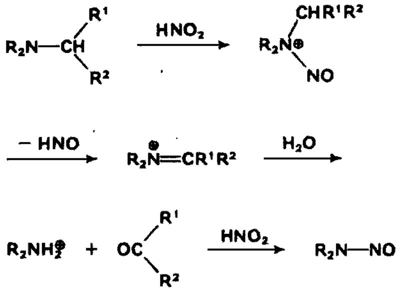
(8.9)

ومن ثنائيات الأمين:



(9.9)

أو من الأمينات الثالثية:



(10.9)

(11.9) $$2\,HNO \rightarrow H_2N_2O_2 \rightarrow H_2O + N_2O$$

تم تحري وجود نتروزوأمينات بكميات مختلفة في كثير من الأغذية (الجدول 15.9). وأكثر مركباتها شيوعاً ثنائي ميتيل نتروزو أمين، وهو أيضاً أكثرها قوة على السرطنة. وأرجعت بعض الفعالية إلى نتروزوبيبريدين ونتروزو بيروليدين. ففي منتجات اللحوم المنضجة والمعالجة بملح التخليل وجد أن 30% من العينات تحوي نتروزو ثنائي ميتيل أمين (NDMA، kg/µg

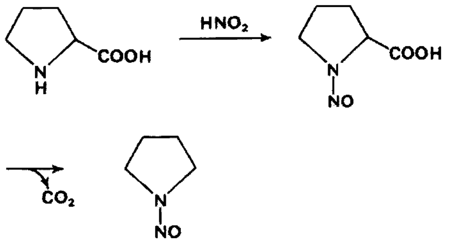
(15-0.5 و13% منها فيها نتروزو بيرروليدين (NPYR > 0.5 µg/kg). ووجد أن 25% من عينات الجبنة التـــي تم تحليلها تحوي (0.5-4.9 µg/kg).

الجدول 15.9: النتروزو أمينات في الأغذية.

المنتج الغذائي	المركب	المحتوى µg/kg
فرانكفوريتر (السجق)	NDMA	0 – 84
سمك نيء	NDMA	0 – 4
سمك، مدخن، ومخلل بالنتريت والنترات	NDMA	4 – 26
سمك مقلي	NDMA	1 – 9
جبن (دانماركي، أزرق، غودا، تل سيتر، جبنة ماعز)	NDMA	1 – 4
سلامي	NDMA	10 – 80
شرائح خنـــزير مدخنة	NDMA	1 – 60
خنـــزير ملغلف بالفليفلة، نيء ومشوي	NPIP	4 – 67
	NPYR	1 – 78

[a] NDMA: N-Nitrosodimethylamine, NPIP: N-nitrosopiperidine, NPYR: N-nitrosopyrrolidine

يتشكل نتروزوبيرروليدين من الحمض الأمينـــي برولين بعملية نترزة يتبعها إزالة CO_2 في درجات حرارة عالية مثل التحميص أو القلي.



(12.9)

الجدول 16.9: الأمينات في الأغذية.

اسم المركب	سبانخ	ملفوف أحمر	ملفوف أخضر	جزر	شوندر أحمر	كرفس	خس	راوند	رنكة مملح	رنكة مدخن	رنكة في الزيت	جبن Tilsiter	جبن Camembert	جبن Limburger
Ammonia	18.280	11.060	15.260	3.970	8.800	19.600	10.260	6.340	2.928	270	–	164.400	–	–
Methylamine	12	22.7	16.6	3.8	30	64	37.5	–	3.4	–	7	–	12	3
Ethylamine	8.4	1.3	–	1	–	–	3.3	0.1	0.4	0.4	–	–	4	1
Dimethylamine	–	2.8	5.5	–	–	51	7.2	–	7.8	6.3	45	–	–	–
Methylethylamine	–	0.9	–	7	–	–	7.5	–	–	–	1	–	–	–
n-Propylamine	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	8.7	2	2
Diethylamine	15	–	–	–	–	–	–	–	1.9	5.2	–	–	–	–
n-Butylamine	–	–	7	–	–	–	–	–	–	–	–	3.7	–	–
i-Butylamine	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0.3	–	–	0.2	0.2
Pyrroline	–	–	–	–	–	–	–	–						
n-Pentylamine	0.3	0.6	0.4	–	–	0.8	3	–	–	–	17	1.2	–	–
i-Pentylamine	3.8	–	0.5	–	–	–	–	3.9	–	–	–	–	0.2	tr[a]
Pyrrolidine	2.5	–	–	–	–	0.4	–	–	–	–	–	19.9	1	0.1
Di-n-propylamine									–	–	–	8.4	–	–
Piperidine									0.7	0.2	–	–	–	tr
Aniline	–	1.0	0.7	30.9	0.6	0.7	0.6	5						
N-Methylaniline	3.4	0.3	–	0.8	–	0.5	–	–	–	–	–	37.9	–	–
N-Methylbenzylamine	–	–	–	16.5	–	–	10	–	–	–	2	–	–	–
Toluidine	–	–	1.1	7.2	–	1.1	–	–						
Benzylamine	6.1	3.3	3.8	2.8	0.1	3.4	11.5	2.9						
Phenylethylamine	1.1	8.6	3	2	0.5	–		3.2						
N-Methylphenylethylamine	2.4	3.7	2	2	0.4	0.5	0.4	2.6	–	–	0.1	2.6	–	–

[a] أثار

يزداد تركيز نتروزوبيروليدين (1.5 kg/μg) في منتجات اللحوم بمعدل حوالي 10 أضعاف (إلى 15.4 kg/μg) خلال التحميص أو القلي ويقدر أن متوسط المدخول اليومي من نتروزو أمينات يتراوح بين 0.1 μg نتروزو ثنائي ميتيل أمين و 0.1 μg نتروزوبيرويليدين ويصل بالمجموع العام إلى 1 μg.

يوجد في الجدول 16.9 تراكيز الأمونيا والأمينات في الأغذية التـــي يمكن أن يجري عليها نترزة.

إن تثبيط تفاعل النترزة ممكن، ويقوم به حمض اسكوربيك الذي يؤكسد بالنتريت إلى شكله ديهايدرو في حين ترجع النتريت إلى NO. وبشكل مشابه تقوم توكوفيوولات وبعض مكونات الأغذية بتثبيط تفاعلات الاستبدال.

ومن الإجراءات المناسبة لخفض خطورة النتروزوأمينات الداخلية أو الخارجية نذكر:

- خفض النترات والنتريت المضافة إلى اللحوم المصنعة. إن التخلي الكامل عن استعمال النتريت هو خطر صحي كبير لوجود مخاطر من التسمم البكتيري وبخاصة التسمم من المطثّيّة الوشيقية.
- إضافة مثبطات (حمض اسكوربيك، توكوفيرولات).
- خفض محتوى الخضار من النترات.

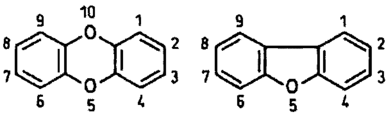
9.9 عوامل التنظيف والمطهرات Cleansing Agents and Disinfectants

يزداد الاهتمام بالمتبقيات التـــي تخلفها تربية الحيوان على مقاييس كبيرة مع استعمال مكائن الحلب. تنشأ المتبقيات في اللحوم ومنتجاتها من سطوح معدات التصنيع بينما تأتـــي المتبقيات في الحليب من الإجراءات التـــي تدخل في تطهير الضرع، حيث تستعمل المطهرات التـــي تحوي اليود سواء في غمس الضرع أو النقع، ويكون بذلك اليود مصدراً إضافياً لتلويث الحليب.

يجب اتخاذ إجراءات في الفاكهة والخضار لقتل الأحياء الميكروبية الممرضة. وعادة ما يستعمل الكلور ولكنه لا يقتل جميع البكتريا ضمن حدود التراكيز المسموحة. يضاف إلى ذلك أن الكلور يحول متبقيات مبيدات الآفات إلى مواد لا يُعرف نشاطها البيولوجي. ويوصي باستعمال *الأوزون* كبديل، وهو في عملية التطهير أقوى فعالية من الكلور بـــ 1.5 مرة، فهو يقتل الأحياء الدقيقة التـــي لم يهاجمها الكلور ويحطم بقايا مبيدات الآفات، ويتفكك إلى جزيء الأكسجين بزمن نصف حياة 20 دقيقة في درجة حرارة الغرفة. ولتطهير ماء التصنيع يستعمل 0.5-5.0 ملغ/كغ من الأوزون لمدة أقل من 5 دقائق. ويذكر أن الأوزون يؤخر نضوج الفاكهة أيضاً (قارن 1.4.1.18).

10.9 ثنائي بنزوديوكسين متعدد الكلور (PCDD) وثنائي بنزوفوران (PCDF)
Polychlorinated Dibenzodioxins (PCDD) and Dibenzofurans (PCDF)

يطلق على مركبات ثنائي بنـــزوديوكسين متعدد الكلور (PCDD) مع مركبات ثنائي بنـــزوفوران (PCDF) اسم غير نظامي هو ديوكسينات، وتوجد كمركبات مرافقة أو كشوائب في عدد كبير من الكيماويات التـــي تحوي البروم والكلور.



(13.9)

وتتشكل هذه المركبات في كثير من العمليات الحرارية (°600C > T ≥ °200C) بوجود الكلور أو هالوجين آخر بشكل عضوي أو لا عضوي، وبالتالي فإنها مركبات واسعة الانتشار في البيئة. وإن عدد المصاوغات كبير. ففي القوارض برهن أن المركب 2,3,7,8-ربـــاعي كلور وثنائي بنـــزوديوكسيـــن (2,3,7,8-TCDD، "Seveso dioxin") شديد السمية بخاصة (LD_{50} = 0.6

ميكروغرام/كغ خنـــزير غينيا) ومسرطن. باستثناء PnCDD فإن سمية المتصاوغات الأخرى أقل ويعبر عنها عامة بعامل المكافئ للسمية (TEFs) اعتماداً على المركب TCDD-8,7,3,2 (TEF = 1) (الجدول 17.9). بالاستعانة بهذه القيم، قيم TCDD-8,7,3,2 المكافئة (TCDD المكافئات، TEQ) يمكن حسابها، وهي قياس لكامل التعرض للمركبات المماثلة (قارن الجدول 17.9 والجدول 18.9).

الجدول 17.9: تقويم الاختطار لمركب ثنائي بنـــزو-p-ديوكسين ومركب ثنائي بنـــزوفوران.

المتصاوغ	TEF[a]
ثنائي بنـــزو –P– ديوكسين	
2,3,7,8–TCDD	1
1,2,3,7,8–PnCDD	1
1,2,3,4,7,8–HxCDD	0.1
1,2,3,6,7,8–HxCDD	0.1
1,2,3,7,8,9–HxCDD	0.1
1,2,3,4,6,7,8–HpCDD	0.01
OCDD	0.0001
ثنائي بنـــزوفوران	
2,3,7,8–TCDF	0.1
1,2,3,7,8–PnCDF	0.05
2,3,4,7,8–PnCDF	0.5
1,2,3,4,7,8–HxCDF	0.1
1,2,3,6,7,8–HxCDF	0.1
1,2,3,7,8,9–HxCDF	0.1
2,3,4,6,7,8–HxCDF	0.1
1,2,3,4,6,7,8–HpCDF	0.01
1,2,3,4,7,8,9–HpCDF	0.01
OCDF	0.0001

[a] عوامل المكافئة السامة (2,3,7,8-TCDD = 1)

الجدول 18.9 متوسط المدخول اليومي من 8,7,3,2-رباعي كلوريد ثنائي بنـــزو-p-ديوكسين (TCDD-8,7,3,2) والمركبات ذات العلاقة في الأغذية (بيكوغرام/يوم)[a]

	2,3,7,8-TCDD	ΣTEQ[b]
منتجات اللحوم (متضمنة الدواجن)	7	23.5
حليب	6.2	23.5
بيض	0.8	4.2
سمك	8.6	33.3
زيت نباتـــي	< 0.2[c]	< 0.6
خضار	< 2.4[c]	< 2.4[c]
فاكهة	< 1.4[c]	< 2.6[c]
المجموع:	24.6	93.5[d]

[a] استناداً على متوسط سلة الغذاء.

[b] مجموع المركبات المأخوذة معبراً عنها كمكافئات سامة TEQ (قارن النص).

[c] هذه الأرقام متضمنة في المجموع بنسبة 50%.

[d] في الوقت الراهن تبلغ قيمة TDI (قارن النص) 1-4 بيكوغرام/كغ وزن الجسم في اليوم. في الهواء الطلق غير الملوث مباشرة يمكن الافتراض أن المدخول عبر التنفس هو 0.03 بيكوغرام TEQ/كغ وزن الجسم في اليوم.

يبلغ مدخول الديوكسين اليومي في البلدان الصناعية 1-3 بيكوغرام TEQ/كغ وزن الجسم. ويفترض أن يكون زمن نصف الحياة ومعدل الامتصاص هو 7.5 سنة و50% على الترتيب. في عام 1977 وضعت WHO 1-4 بيكوغرام TEQ لكل كغ من وزن الجسم باليوم كقيمة يمكن تحملها خلال الحياة (المدخول اليومي المُتحمل TDI). يعطي الجدول 18.9 تقديراً لمدخول الديوكسين من الطعام.

يتركز الديوكسينات في الطور الدهنـــي، ولذلك يوجد في حليب الأم في البلدان الصناعية وفي المتوسط 10-35 بيكوغرام TEQ في غ دهن وفي البلدان النامية 10 بيكوغرام TEQ في غ دهن.

10.9 المراجع

Ames, B.N., Gold, L.S.: Paracelsus to parascience: the environmental cancer distraction. Mutation Research *447*, 3 (2000)

Amrein, T., Bachman, S., Noti, A., Biedermann, M., Barbarosa M.M., Biedermann-Brem, S., Grob, K., Keiser, A., Realini P., Scher, E., Amado, R.: Potential of acrylamide formation, sugars, and free asparagine in potatoes: a comparison of cultivars and farming systems. J. Agric. Food Chem. *51*, 5556 (2004)

Anastassiades, M., Lehotay, S.J., Stajnbaher, D., Schenk, F.J.: Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and "dispersive solid-phase extraction" for the determination of pesticide residues in produce. JAOAC internat *86*, 412 (2003)

Atreya, N.: Does the mere presence of a pesticide residue in food indicate a risk? J. Envir. Monit. 2, 53N (2000)

Ballschmiter, K.: Chemie und Vorkommen der halogenierten Dioxine und Furane. Nachr. Chem. Tech. Lab. *39*, 988 (1991)

Beckmann, M., Haack, K.-J.: Insektizide für die Landwirtschaft. Chemie in unserer Zeit *37*, 88 (2003)

Buchanan, R.L., Doyle, M.P.: Food borne disease significance of Escherichia coli 0157:H7 and other enterohemorrhagic E. coli. Food Technol. *51* (no. 10), 69 (1997)

Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit: Ergebnisse des bundesweiten Lebensmittel-Monitorings der Jahre 1995–2002. www.bvl.bund.de/dl/monitoring/monitoring-1995-2002.pdf

Bundesforschungsanstalt für Ernährung: Radioaktivität in Lebensmitteln – Tschernobyl und die Folgen. Bericht BFE-R-86-04, Karlsruhe, Dezember 1986

Cikryt, P.: Die Gefährdung der Menschen durch Dioxine und verwandte Verbindungen. Nachr. Chem. Tech. Lab. *39*, 648 (1991)

Diehl, J.F.: Chemie in Lebensmitteln – Rückstände, Verunreinigungen, Inhalts- und Zusatzstoffe. Wiley-VCH-Verlag, Weinheim, 2000

Dixon, S.N.: Veterinary drug residues. In: Food chemical safety. Vol. 1: Contaminants (Ed. D.H. Watson). Woodhead Publishing, Cambridge, England, 2001, p. 109

Eisenbrand, G.: N-Nitrosoverbindungen in Nahrung und Umwelt. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart, 1981

Hathway, D.E.: Molecular aspects of toxicology. The Royal Society of Chemistry, Burlington House, London, 1984

Henningsen, M.: Moderne Fungizide. Chemie in unserer Zeit *37*, 98 (2003)

Macholz, R., Lewerenz, H.: Lebensmitteltoxikologie. Springer-Verlag, Berlin, 1989

National Research Council (U.S.A.): Regulating Pesticides in Food. National Academy Press, Washington, D.C., 1987

Petz, M.: Tandem-MS; Biosensoren und weitere analytische Trends sowie jüngste Erkenntnisse bei Tierarzneimittelrückständen. Lebensmittelchemie *55*, 1 (2001)

Petz, M.: Toxikologische Aspekte der Ernährung. In: Ernährungsbericht 2004. Deutsche Gesellschaft für Ernährung (ed.), p. 119

Rychlik, M., Schieberle, P.: Quantification of the mycotoxin Patulin by a stable isotope dilution assay. J. Agric. Food Chem. *47*, 3749 (1999)

Schrenk, D., Fürst, P.: WHO setzt Werte für die tolerierbare tägliche Aufnahme an Dioxinen neu fest. Nachr. Chem. Techn. Lab. *47*, 313 (1999)

Schwack, W., Anastassiades, M., Scherbaum, E.: Rückstandsanalytik von Pflanzenschutzmitteln. Chemie in unser Zeit *37*, 324 (2003)

Seitz, T., Hoffmann, M.G., Krähmer, H.: Herbizide für die Landwirtschaft. Chemie in unserer Zeit *37*, 112 (2003)

U.S. Food and Drug Administration: Pesticide Program. Residue Monitoring 2002. www.cfsan.fda.gov/dms/pres02rep.html

Von Hoof, N., de Wasch, K., Hoppe, H., Poelmans, S., de Brabander, H.F.: In: Rapid and on-line instrumentation for food quality assurance (Ed.: I.E. Tothill). Woodhead Publishing, Cambridge, 2002, p. 91

Wettach, J.W., Rung, B., Schwack, W.: Detection of photochemically induced cuticle-bound residues of parathion by immunoassay. Food Agric. Immunol. *14*, 5 (2002)

Xu, L.: Use of ozone to improve the safety of fresh fruits and vegetables. Food Technol. *53* (10), 58 (1999)

10. الحليب ومشتقات الألبان Milk and Dairy Products

1.10 الحليب Milk

الحليب هو السائل الذي تفرزه غدد الثدي في إناث الثدييات، ويتصف بأنه يحتوي تقريباً على كل المواد الغذائية اللازمة للحياة. وقد استخدم الإنسان منذ القدم غذاءً له حليب الماعز والأغنام والأبقار. وتشير لفظة الحليب، في الوقت الحالي، إلى حليب البقر، أما أنواع حليب الحيوانات الأخرى فيشار إليها صراحة، فيقال مثلاً حليب ماعز أو حليب غنم، على العبوات الموزعة تجارياً.

تنامى إنتاج الحليب للبقرة الواحدة في ألمانيا مقدراً بالكغ/سنة نتيجة لاصطفاء النسل وللتحسينات التـــي طرأت على التغذية. ففي 1812 كان المردود 1260 كغ لكل بقرة ليرتفع إلى 2163 كغ في 1926، ثم إلى 3800 كغ في ألمانيا الاتحادية في 1970. ثم ارتفع المعدل إلى 4181 كغ في 1977 ثم إلى 6537 كغ في عام 2003. وقد أعطت الأبقار السويدية عام 2003 أفضل منتجات الحليب في الاتحاد الأوروبـــي إذ أعطت البقرة الواحدة 8073 كغ، تلتها الأبقار الدانمركية والهولندية بمعدل 7889 كغ للأولى و7494 كغ للثانية على التوالي.

ويسمح في بعض الأقطار بزيادة انتاج الحليب باللجوء إلى الحقن بهرمونات النمو: السوماتروبين البقري (BST). يماثل الهرمون المأشوب (rBST) المستخدم في فعاليته لـــ BST الطبيعي، ويتحقق ذلك بأن يؤخذ من DNA البقر، تسلسل المورثة النوعي التـــي تحمل تعليمات تحضير BST، ثم تحقن في العصية القولونية *E.Coli*، التـــي يمكن عندئذ أن تنتج مقادير كبيرة من rBST. يتكون BST الطبيعي من 190 أو 191 حمضاً أمينياً. وقد يختلف rBST بعض الشيء إذ يمكن لبعض الحموض الأمينية الإضافية أن ترتبط بنهايات N-الطرفية لجزيئة BST. يمكن التمييز بين rBST وBST الطبيعي بالاعتماد على الفارق في الكتلة الجزيئية لكل منهما. توجز (الجداول 1.10-3.10) إنتاج الحليب وتحويله إلى مشتقات الألبان واستهلاكه في مختلف الأقطار.

1.1.10 الخواص الفيزيائية والفيزيائية – الكيميائية Physical and Physico-Chemical Properties

يتصف الحليب بأنه سائل عاتم أبيض أو أبيض مصفر. ويتأثر لون الحليب بانتثار الضوء وامتصاصه من قبل حبيبات الدسم ومذيلات البروتين. لذلك يحتفظ الحليب المقشود بلونه الأبيض. ويشتق لون الحليب الضارب إلى الصفرة، أي الأصفر – الأخضر من الكاروتين (الذي يستهلك بشكل رئيسي أثناء الرعي الطبيعي) الموجود في الطور الدهنـــي ومن الريبوفلافين الموجود في الطور المائي. ويتصف الحليب بمذاق مائل قليلاً إلى الحلاوة، وله عادة رائحة وطعم ضعيفان.

يوجد دسم الحليب على شكل قطيرات أو حبيبات يحيط بها غشاء وهي مستحلبه في مصل الحليب (يدعى أيضاً المصالة). وتنفصل حبيبات الدسم "القشدة" بعد التخزين المطول أو بعد تعريض الحليب للتنبيذ، حيث تطفو حبيبات الدسم على سطح الحليب. وتؤدي عملية تجنيس الحليب إلى قسمة حبيبات الحليب إلى درجة كبيرة من النعومة واستحلابها مما يمنع تشكل القشدة (الكريمة) حتـــى بعد ترك الحليب فترة طويلة.

تتبعثر البروتينات بأحجام مختلفة في مصل الحليب، وهي تدعى المذيلات، وتتكون في أغلبها من أملاح الكالسيوم لجزيئات الكازئين، ويحتوي الحليب، فضلاً عن ذلك، جسيمات ليبوبروتين (بروتين شحمي)، وتدعى أيضاً ميكروزومات الحليب، التـــي تتألف من ثمالات أغشية الخلايا والزغيبات... إلخ. إلى جانب الخلايا الجسدية، التـــي هي في أغلبها من الكريات البيضاء (10^8/ل من الحليب) يعرض (الجدول 4.10) بعضاً من خواص العناصر البنيوية الرئيسة في الحليب.

الجدول 1.10: إنتاج الحليب في 2006 (1000 طن)

القارة	حليب البقر	حليب الجاموس	حليب الغنم	حليب الماعز
العالم	549,693	80,094	8723	13,801
افريقيا	24,674	2300	1719	3129
أمريكا الوسطى	14,179	—	—	—
أمريكا الشمالية	90,564	–	–	–
أمريكا الجنوبية والكاريبي	66,030	–	36	164
آسيا	134,170	77,571	4006	7821
أوروبا	209,441	222	2963	2479
استراليا	24,814	—	—	—

البلد	حليب البقر
أمريكا	82,463
الهند	39,775
الصين	32,249
روسيا الاتحادية	31,074
ألمانيا	28,453
برازيل	25,333
فرنسا	24,195
المملكة المتحدة	14,577
نيوزيلندا	14,988
أوكرانيا	12,988
بولندا	11,982
إيطاليا	11,013
هولندا	10,532
استراليا	10,250
مكسيكو	10,029
تركيا	10,026
باكستان	9404
اليابان	8134
أرجنتين	8100
كندا	8100
كولومبيا	6770
Σ(%)[a]	75

البلد	حليب الجاموس
الهند	52,100
باكستان	21,136
الصين	2850
مصر	2300
نيبال	927
إيران	232
إيطاليا	215
مينمار	171
تركيا	38
فيتنام	31
Σ(%)[a]	100

البلد	حليب الغنم
الصين	1091
تركيا	790
اليونان	752
سوريا	604
ايطاليا	554
رومانيا	545
إيران	534
السودان	487
إسبانيا	403
فرنسا	263
الجزائر	210
مالي	128
بلغاريا	108
البرتغال	100
Σ(%)[a]	75

البلد	حليب الماعز
الهند	3700
سودان	1519
بنغلاديش	1416
باكستان	676
فرنسا	583
يونان	511
اسبانيا	423
إيران	365
الصين	262
أوكرنيا	258
روسيا الاتحادية	256
تركيا	254
Σ(%)[a]	75

[a] الانتاج العالمي = 100%

الجدول 2.10: إنتاج مشتقات الحليب 2004 (1000 طن)

القارة	الأجبان	الزبدة[a]	الحليب المكثف	مسحوق الحليب الكامل	مسحوق الحليب المقشود[b]	مسحوق المصاله
العالم	17,824	7968	3892	2702	3455	2038
افريقيا	915	226	64	21	11	2
أمريكا الشمالية والوسطى	4944	646	1112	140	796	542
أمريكا الجنوبية	668	191	377	768	64	–
آسيا	1090	3678	559	83	239	4
أوروبا	9558	2622	1760	946	1699	1386
استراليا	649	605	21	744	647	105

البلد	الأجبان	البلد	الزبدة	البلد	الحليب المكثف
الولايات المتحدة الأمريكية	4357	الهند	2500	الولايات المتحدة الأمريكية	797
ألمانيا	1852	باكستان	557	ألمانيا	505
فرنسا	1840	الولايات المتحدة الأمريكية	525	هولندا	291
ايطاليا	1320	نيوزيلندا	473	البيرو	274
هولندا	670	ألمانيا	440	روسيا الاتحادية	193
مصر	661	فرنسا	420	تايلند	179
بولندا	520	روسيا الاتحادية	262	ماليزيا	164
روسيا الاتحادية	483	بولندا	180	المكسيك	158
المملكة المتحدة	370	المملكة المتحدة	160	المملكة المتحدة	139
استراليا	364	إيران	150	الصين	114
الأرجنتين	360	ايرلندا	142	أوكرانيا	80
كندا	360	استراليا	130	كندا	78
الدانمارك	335	ايطاليا	125	Σ(%)[c]	76
Σ(%)[c]	76	Σ(%)[c]	76		

البلد	مسحوق الحليب الكامل	البلد	مسحوق الحليب المقشود[b]	البلد	مسحوق المصاله
نيوزلندا	557	الولايات المتحدة الأمريكية	674	فرنسا	610
البرازيل	420	نيوزلندا	425	الولايات المتحدة الأمريكية	493
فرنسا	220	فرنسا	271	ألمانيا	262
استراليا	187	ألمانيا	250	هولندا	219
أرجنتين	165	روسيا الاتحادية	243	استراليا	82
هولندا	112	استراليا	222	المملكة المتحدة	56
المكسيك	105	اليابان	180	كندا	49
المملكة المتحدة	90	بولندا	140	دانمارك	39
روسيا الاتحادية	85	أوكرانيا	117	فنلندا	32
الدانمارك	80	كندا	102	ارلندا	30
Σ(%)[c]	75	Σ(%)[c]	76	Σ(%)[c]	92

[a] بما فيها الدسم من حليب الجاموس (سمن)
[b] بما فيها مسحوق حليب–الزبدة
[c] الانتاج العالمي

يذوب في مصل الحليب إلى جانب أنواع البروتينات كل من الكربوهيدرات (السكريات) والمعادن والمكونات الأخرى. تتناقص كثافة الحليب النوعية بازدياد محتواه من الدسم وتزداد مع ازدياد مقادير البروتينات وسكر الحليب والأملاح. تتراوح كثافة حليب البقر النوعية بين 1.029-1.039 (15°م). ويمتلك الحليب المقشود كثافة نوعية أعلى منها في الحليب الكامل. يمكن من العلاقة المعطاة من قبل *Fleischmann*:

$$m = 1.2f + \frac{266.5(s-1)}{s} \quad (1.10)$$

والعلاقة *Richmond*:

$$m = 0.25s + 1.21f + 0.66 \quad (2.10)$$

تعيين النسبة المئوية للمادة الجافة في الحليب m، من النسبة المئوية لما يحتويه من الدسم (f) بعد معرفة الكثافة النوعية (s).

يتجمد الحليب في –0.53 إلى –0.55°م، وتعد هذه الدرجة الثابتة اختباراً ملائماً للكشف عن إضافة الماء إلى الحليب (شوب الحليب بالماء).

تبلغ pH الحليب الطازج 6.5-6.75، بينما تساوي درجة الحموضة (°SH) 6.5-7.5 (حسب *Soxhlet-Henkel*).

أما قرينة انكساره (n_D^{20}) فتساوي 1.3410-1.3480 وناقليته النوعية في 25°م تساوي $4\text{–}5.5 \times 10^{-3}\ ohm^{-1}cm^{-1}$.

الجدول 3.10: استهلاك ألمانيا الاتحادية من الحليب ومشتقاته (كغ/للشخص في العام)

	1996	2003	2005
حليب المستهلك	66.7	66	67
منتجات الحليب الطازج (عدا اللبن)	9.9	12.2	12
اللبن	13.1	15.3	16.8
القشدة ومنتجاها	7.6	7.4	7.4
الزبدة	7.3	6.6	6.5

ولا يخلو قياس كمونات الأكسدة/الإرجاع للحليب ومشتقاته من الأهمية، ويساوي كمون الأكسدة/الإرجاع +0.30 V للحليب النـــيء و+0.10 V للحليب المبستر، و+0.05 V للجبنة المصنوعة و–0.15 V للّبن و–0.30 للجبنة من صنف الامّتنال.

الجدول 4.10: عناصر بنية الحليب الرئيسية

الاسم	نمط التبعثر	النسبة المئوية	العدد (l^{-1})	القطر (ملم)	السطح (م²/ل حليب)	الكثافة النوعية[a] (غ/مل)
كريات الدسم	مستحلب	3.8	10^{13}	100-10,000	70	0.92
مذيلات الكازئين	معلق	2.8	10^{17}	10-300	4000	1.11
البروتينات الحبيبية	غروي	0.6	10^{20}	3-6	5000	1.34
(بروتينات المصالة)	محلول					
جسيمات البروتين الشحمي	غروي معلق	0.01	10^{17}	10	10	1.10

[a] 20°م

2.1.10 التركيب Composition

يتباين تركيب حليب الماشية الآهلة إلى حد لا يستهان به، ويوضح (الجدول 5.10) بعض المعطيات التـــي تظهر أن الماء هو المكون الرئيسي للحليب بنسبة 63-87%. وستقتصر الدراسة المفصلة في الفقرات التالية على حليب البقر لأنه المصدر الرئيسي للأغذية المشتقة من الحليب.

الجدول 5.10: تركيب حليب الإنسان وحليب مختلف الثدييات (%)

نوع الحليب	بروتين	كازئين	بروتين المصالة	سكر	دسم	الرماد
الإنسان	0.9[a]	0.4	0.5	7.1	4.5	0.2
الأبقار	3.2	2.6	0.6	4.6	3.9	0.7
الأتان	2.0	1.0	1.0	7.4	1.4	0.5
الخيل	2.5	1.3	1.2	6.2	1.9	0.5
النوق	3.6	2.7	0.9	5.0	4.0	0.8
الدَّرباني[1]	3.2	2.6	0.6	4.7	4.7	0.7
الياك[2]	5.8			4.6	6.5	0.9
الجاموس	3.8	3.2	0.6	4.8	7.4	0.8
الماعز	3.2	2.6	0.6	4.3	4.5	0.8
الغنم	4.6	3.9	0.7	4.8	7.2	0.9
الغزال	10.1	8.6	1.5	2.8	18.0	1.5
الهر	7.0	3.8	3.2	4.8	4.8	0.6
الكلب	7.4	4.8	2.6			
الأرنب	10.4					

[a] بعد مرور 15 يوماً على الإرضاع الطبيعي يزداد المحتوى من البروتين إلى 1.6%.

الجدول 6.10: تركيب كل من البروتين الكلي والكازئين وبروتين المصالة في الحليب البقري من الحموض الأمينية (غ حمض أميني/100 غ من البروتين)

الحمض الأميني	البروتين الكلي	الكازئين	بروتين المصالة
Alanine	3.7	3.1	5.5
Arginine	3.6	4.1	3.3
Aspartic acid	8.2	7.0	11.0
Cystine	0.8	0.3	3.0
Glutamic acid	22.8	23.4	15.5
Glycine	2.2	2.1	3.5
Histidine	2.8	3.0	2.4
Isoleucine	6.2	5.7	7.0
Leucine	10.4	10.5	11.8
Lysine	8.3	8.2	9.6
Methionine	2.9	3.0	2.4
Phenylalanine	5.3	5.1	4.2
Proline	10.2	12.0	4.4
Serine	5.8	5.5	5.5
Threonine	4.8	4.4	8.5
Tryptophan	1.5	1.5	2.1
Tyrosine	5.4	6.1	4.2
Valine	6.8	7.0	7.5

1.2.1.10 البروتينات Proteins

تمكّن *O. Hammarsten* في 1877 من تمييز ثلاثة من البروتينات في الحليب: الكازئين واللاكتوالبومين واللاكتوغلوبولين، وقدم ملخصاً لطريقة فصل هذه البروتينات: يخفف الحليب المقشود بالماء ثم يحمض بإضافة حمض الخل فينفصل الكازئين على السطح بشكل ندف بينما تبقى بروتينات المصالة في المحلول، مما وطّد خاصية نوعية للكازئين متمثلة في عدم ذوبانه في

[1] الدربانـــي: حيوان ثديي من الفصيلة البقرية على غاربه سنام. (المدقق العلمي)

[2] الياك: القوتاش، ثورالتيبت الضخم الطويل الصوف. (المدقق العلمي)

الأوساط الحمضية الضعيفة. ثم ما لبث أن تبين فيما بعد، أن منظومة بروتين الحليب هي أكثر تعقيداً من ذلك بكثير. فقد أوضح *Pedersen* في 1936 عدم تجانس الكازئين باستخدام النبذ الفائق بينما استخدم *Mellander* 1939 الرحلان الكهربائي لإثبات أن الكازئين يتكون من أجزاء ثلاثة هي: α وβ وγ-كازئين. يضم (الجدول 7.10) البروتينات الأهم في الحليب، حيث يكون جزء الكازئين الحصة الرئيسية. والمكونات الرئيسة لبروتينات المصالة؛ وهي β-لاكتوغلوبولين A وB وα-لاكتالبومين يمكن تمييزها وراثياً. أما البروتينات الأخرى كالإنزيمات مثلاً، فهي توجد بكميات أدنـــى كثيراً، لذا فقد أغفلت من الجدول 7.10.

يضم (الجدول 6.10) الحموض الأمينية المكونة لكل من البروتين الكلي والكازئين وبروتين المصالة في الحليب البقري.

الجدول 7.10: بروتينات حليب البقر

الأجزاء	المتباينات الوراثية	بروتين[a]	نقطة التساوي الأيوني	الوزن الجزيئي (kdal)	محتوى الفسفور (%)
كازئينات		80	–	–	0.9
α_{s1}-Casein	A, B, C, D, E	34	4.92–5.35	23.6[f]	1.1
α_{s2}-Casein	A, B, C, D	8		25.2[g]	1.4
κ-Casein	A, B, C, E	9	5.77–6.07	19[h]	0.2
β-Casein	A^1, A^2, A^3, B, C, D, E	25	5.20–5.85	24	0.6
γ-Casein		4	5.8–6.0	12–21	0.1
γ_1-Casein	A^1, A^2, A^3, B			20.5	
γ_2-Casein	A^1/A^2, A^3, B			11.8	
γ_3-Casein	$A^1/A^2/A^3$, B			11.6	
بروتينات المصالة		20	–	–	
β-Lactoglobulin	A, B, C, D, E, F, G	9	5.35–5.41	18.3	
α-Lactalbumin	A, B, C	4	4.2–4.5[e]	14.2	
ألبومين المصل	A	1	5.13	66.3	
غلوبولين مناعي		2			
IgG1			5.5–6.8	162	
IgG2			7.5–8.3	152	
IgA			–	400[c]	
IgM			–	950[d]	
FSC(s)[i]				80	
Proteose-Peptone		4	3.3–3.7	4–41	

[a] كنسبة مئوية من البروتين الكلي في الحليب المقشود، [b] الموحودات، [c] المثنويات، [d] المخموسات، [e] نقطة التساوي الكهربائي، [f] المتباين B، [g] المتباين A، [h] المتباين A^2، [i] مكون الإفراز الحر.

1.1.2.1.10 أجزاء الكازئين Casein Fractions

إن المكونات الرئيسية لهذا الجزء من بروتين الحليب مدروسة جيداً.

يلخص (الجدول 8.10) تسلسل الحموض الأمينية، والمعطيات التـــي تظهر التنوعات الوراثية معروضة في (الجدول 9.10). يتصف الكازئين بأنه غير قابل للتمسخ نظراً لافتقاره للبنية الثالثية.

كازئينات α_s: يتكون الشكل B المغاير من α_{s1}-كازئينات من سلسلة ببتيد فيها 199 من ثمالات الحمض الأمينـــي يبلغ وزنها الجزيئي 23 kdal ويتضمن التسلسل 8 ثمالات فسفوسيرين تتوضع في المواضع 43-80 وتحوي هذه المواضع 12 مجموعة كربوكسيل إضافية لذلك تتصف هذه المواضع بأنها قطع شديدة القطبية حمضية على طول سلسلة الببتيد. يتوزع البرولين بانتظام على طول السلسلة والظاهر أنه يعيق إلى حد بعيد تشكيل بنية منتظمة. ويفترض أن جزءاً من السلسلة، نحو 30%، يمتلك بنـــى منتظمة. وتمتاز ثمالات الحمض الأمينـــي 100-199 بأنها عديمة الأقطاب لذلك فهي مسؤولة عن الميل إلى الترابط القوي، الذي يحد منه قوى تنافر مجموعات الفسفات. يكون α_{s1}-الكازئين بوجود أيونات Ca^{+2} بالسويات التـــي يوجد فيها

في الحليب، ملح كالسيوم غير ذواب. يفتقر الجزيء في شكله المتباين A إلى ثمالات الحمض الأميني 26-14، وفي المتباين C يستبدل بحمض الغلوتاميك في الموضع 192(Glu-192)، Gly-192، وفي المتباين D يحل Pth-53 (فسفوثريونين) محل Ala-53.

كازئين-α_{s2} ($M_r = 25,000$) يتكون من 207 من ثمالات الحمض الأميني، ويمتلك بنية ثنائية القطب واضحة حيث تتركز المجموعات الأنيونية في منطقة نهايات-N والمجموعات الكاتيونية في منطقة نهايات-C، وهي تحتوي 11 من ثمالات الفسفوسيرين وعلى 2 من ثمالات السيستئين، فضلاً عن أنها أسهل ترسباً بـ Ca^{2+} من α_{s1}-كازئين. أما البروتينات الأخرى، التي كانت تعرف سابقاً بالكازئينات-α_{s3} و-α_{s4} و-α_{s5} و-α_{s6} فيبدو أنها تنتمي إلى عائلة α_{s2}، وأنها تختلف في درجة الفسفرة. كذلك يبدو أن ثمة وجوداً للمثنويات المرتبطة عبر جسور ثنائية السلفيد.

الجدول 8.10: تسلسل الحمض الأميني في بروتينات حليب البقر

α_{s1}-Casein B-8P																			
R	P	K	H	P	I	K	H	Q	G	L	P	Q	E	V	L	N	E	N	L
L	R	F	F	V	A	P	F	P	Q	V	F	G	K	E	K	V	N	Q	L
S	K	D	I	G	S[a]	E	S[a]	T	E	D	Q	A	M	E	D	I	K	E	M
E	A	E	S[a]	I	S[a]	S[a]	S[a]	E	E	I	V	P	N	S[a]	V	Q	E	K	H
I	Q	K	E	D	V	P	S	E	R	Y	L	G	Y	L	E	Q	L	L	R
L	K	K	Y	K	V	P	Q	L	E	I	V	P	N	S[a]	A	E	E	R	L
H	S	M	K	E	G	I	H	A	Q	Q	K	E	P	M	I	G	V	N	Q
E	L	A	Y	F	Y	P	E	L	F	R	Q	F	Y	Q	L	D	A	Y	P
S	G	A	W	Y	Y	V	P	L	G	T	Q	Y	T	D	A	P	S	F	S
D	I	P	N	P	I	G	S	E	N	S	E	K	T	T	M	P	L	W	
α_{s2}-Casein A-11P																			
K	N	T	M	E	H	V	S[a]	S[a]	S[a]	E	E	S	I	I	S[a]	Q	E	T	Y
K	Q	E	K	N	M	A	I	N	P	S	K	E	N	L	C	S	T	F	C
K	E	V	V	R	N	A	N	E	E	E	Y	S	I	G	S[a]	S[a]	S[a]	E	E
S[a]	A	E	V	A	T	E	E	V	K	I	T	V	D	D	K	H	Y	Q	K
A	L	N	E	I	N	E	F	Y	Q	K	F	P	Q	Y	L	Q	Y	L	Y
Q	G	P	I	V	L	N	P	W	D	Q	V	K	R	N	A	V	P	I	T
P	T	L	N	R	E	Q	L	S[a]	T	S[a]	E	E	N	S	K	K	T	V	D
M	E	S[a]	T	E	V	F	T	K	K	T	K	L	T	E	E	E	K	N	R
L	N	F	L	K	K	I	S	Q	R	Y	Q	K	F	A	L	P	Q	Y	L
K	T	V	Y	Q	H	Q	K	A	M	K	P	W	I	Q	P	K	T	K	V
I	P	Y	V	R	Y	L													
β-Casein A^2-5P																			
R	E	L	E	E	L	N	V	P	G	E	I	V	E	S[a]	L	S[a]	S[a]	S[a]	E
E	S	I	T	R	I	N	K	K	I	E	K	F	Q	S[a]	E	E	Q	Q	Q
T	E	D	E	L	Q	D	K	I	H	P	F	A	Q	T	Q	S	L	V	Y
P	F	P	G	P	I	P	N	S	L	P	Q	N	I	P	P	L	T	Q	T
P	V	V	V	P	P	F	L	Q	P	E	V	M	G	V	S	K	V	K	E
A	M	A	P	K	H	K	E	M	P	F	P	K	Y	P	V	Q	P	F	T
E	S	Q	S	L	T	L	T	D	V	E	N	L	H	L	P	P	L	L	L
Q	S	W	M	H	Q	P	H	Q	P	L	P	P	T	V	M	F	P	P	Q
S	V	L	S	L	S	Q	S	K	V	L	P	V	P	E	K	A	V	P	Y
P	Q	R	D	M	P	I	Q	A	F	L	L	Y	Q	Q	P	V	L	G	P
V	R	G	P	F	P	I	I	V											
κ-Casein B-1P																			
Z[d]	E	Q	N	Q	E	Q	P	I	R	C	E	K	D	E	R	F	F	S	D
K	I	A	K	Y	I	P	I	Q	Y	V	L	S	R	Y	P	S	Y	G	L
N	Y	Y	Q	Q	K	P	V	A	L	I	N	N	Q	F	L	P	Y	P	Y
Y	A	K	P	A	A	V	R	S	P	A	Q	I	L	Q	W	Q	V	L	S
D	T	V	P	A	K	S	C	Q	A	Q	P	T	T	M	A	R	H	P	H
P	H	L	S	F	M	A	I	P	P	K	K	N	Q	D	K	T	E	I	P
T	I	N	T	I	A	S	G	E	P	T[b]	S	T[b]	P	T[b]	I	E	A	V	E
S	T	V	A	T	L	E	A	S[a]	P	E	V	I	E	S	P	P	E	I	N
T	V	Q	V	T	S	T	A	V											

الجدول 8.10: يتبع

α-*Lactalbumin B*[c]																			
E	Q	L	T	K	C	E	V	F	R	E	L	K	D	L	K	G	Y	G	G
V	S	L	P	E	W	V	C	T	T	F	H	T	S	G	Y	D	T	E	A
I	V	E	N	N	Q	S	T	D	Y	G	L	F	Q	I	N	N	K	I	W
C	K	N	D	Q	D	P	H	S	S	N	I	C	N	I	S	C	D	K	F
L	N	N	D	L	T	N	N	I	M	C	V	K	K	I	L	D	K	V	G
I	N	Y	W	L	A	H	K	A	L	C	S	E	K	L	D	Q	W	L	C
E	K	L																	
β-*Lactoglobulin B*[e]																			
L	I	V	T	Q	T	M	K	G	L	D	I	Q	K	V	A	G	T	W	Y
S	L	A	M	A	A	S	D	I	S	L	L	D	A	Q	S	A	P	L	R
V	Y	V	E	E	L	K	P	T	P	E	G	D	L	E	I	L	L	Q	K
W	E	N	G	E	C	A	Q	K	K	I	I	A	E	K	T	K	I	P	A
V	F	K	I	D	A	L	N	E	N	K	V	L	V	L	D	T	D	Y	K
K	Y	L	L	F	C	M	E	N	S	A	E	P	E	Q	S	L	A	C	Q
C	L	V	R	T	P	E	V	D	D	E	A	L	E	K	F	D	K	A	L
K	A	L	P	M	H	I	R	L	S	F	N	P	T	Q	L	E	E	Q	C
H	I																		

[a] ثمالة السيرين مفسفرة.

[b] يمكن لثمالات التريونين هذه أن تكون بشكل غليكوزيل.

[c] روابط ثنائية السلفيد: 6-120، 28-111، 61-77، 73-91.

[d] حمض كاربوكسيل البيروليدون.

[e] روابط ثنائية السلفيد 66-160 وقد تكون 106-119 أو 106-121، وبالتالي فإن مجموعة الثيول الحرة هي إما Cys-119 أو Cys-121.

كازئين-β. إن المتباين A^2 هو سلسلة ببتيدية مكونة من 209 ثمالة لها وزن جزيئي 24.0 kdal. وتتوضع خمس ثمالات فسفوسيرين في المواضع 1-40، تحتوي هذه المواضع عملياً جميع مراكز التأين في الجزيء. أما المواضع 136-209 فأكثر ما تحويه هي ثمالات ذات سلاسل لاقطبية جانبية. وإجمالاً يعدّ β-كازئين الأكثر كرهاً للماء بين جميع الكازئينات. تمتلك جزيئته بنية ذات «رأس قطبـــي» و«ذيل لاقطبـــي»، تشبه بذلك جزيئة «شبيه الصابون». وقد دللت قياسات CD بالفعل على أن -β كازئين يمتلك نحو 9% من بنية حلزون-α ونحو 25% من بنية-β. يؤدي ازدياد درجة الحرارة إلى ازدياد البنية-β على حساب الجزء اللادوري. تتصف عملية الترابط الذاتـــي للكازئين-β بأنها ماصة للحرارة، ويفتقر β-كازئين إلى السيستئين مثله في ذلك مثل α_{s1}-، ويترسب البروتين بوجود ايونات Ca^{2+} في المستوى الموجود عليه في الحليب، إلا أن ملح الكالسيوم يصبح ذواباً في درجات حرارة 1°م أو أدنـــى.

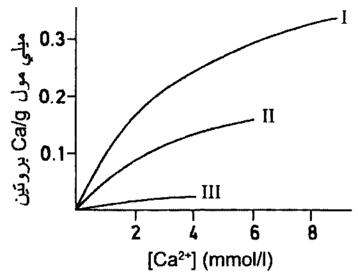
كازئين-κ. يتكون المتباين B من سلسلة ببتيد ذات 169 ثمالة ويساوي وزنه الجزيئي 18 kdal. لا يمكن الوصول إلى الموحود، الذي يحتوي ثمالة من 1 فسفوسيرين و2 ثمالة من السيستئين إلا في شروط اختزالية. يوجد κ-كازئين طبيعياً على شكل مثلوث أو قليل الموحودات العالية والتـــي يحتمل شمولها على روابط ثنائية السلفيد. ويحتوي البروتين كميات متباينة من السكريات (القيمة المتوسطة 1% غالاكتوز و12% كالاكتوزامين و2.4% N-أسيل حمض نوراميك المرتبطة بسلسلة الببتيد عبر Thr-131, 133, 135 أو (في المتباين A) 136. يفصل κ-كازئين بالرحلان الكهربائي إلى مكوناته المختلفة التـــي تمتلك التركيب نفسه من الحموض الأمينية ولكنها تختلف في شطرها السكري، مثلاً: تحتوي في كل جزيء بروتين منها 0-3 مول من N-أستيل حمض النيوراميك، و0-4 مول من الغالاتوز، و0-3 مول من الغالاكتوز أمين. يمكن فصل ثلاثة أنواع مختلفة من ثمالات الغليكوزيل، وتعرض الصيغة 3.10 بنية إحداها.

الجدول 9.10: تسلسل الحموض الأمينية[a] في المتباينات (المتنوعات) الوراثية لبروتينات حليب البقر

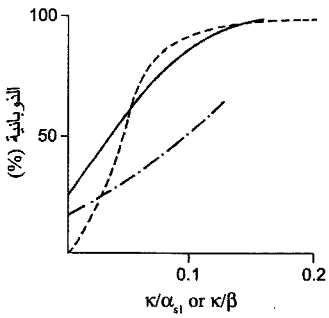
البروتين	المتباين	التواتر[b]	مواضع الاستبدال							
			14–26		53		59		192	
α_{s1}-Casein	A	s	مفقودة							
(199 AS)	B	w			Ala		Glu		Glu	
	C	i							Gly	
	D	s			ThrP					
	E	s					Lys		Gly	
α_{s2}-Casein			33	47	50–58	130				
(207 AS)	A		Glu	Ala		Thr				
	B									
	C		Gly	Thr		Ile				
	D				مفقودة					
			18	35	36	37	67	106	122	
β-Casein	A[1]						His			
(209 AS)	A[2]	w, i	SerP	SerP	Glu	Glu	Pro	His	Ser	
	A[3]							Gln		
	B	s					His		Arg	
	C	s		Ser		Lys	His			
	D	s	Lys							
	E	s				Lys				
κ-Casein				97	136	148	155			
(169 AS)	A	x			Thr	Asp	Ser			
	B	w, i		Arg	Ile	Ala				
	C				His					
	E						Gly			
			10							
α-Lactalbumin	A	i	Gln							
(123 AS)	B	w	Arg							
β-Lactoglobulin			45	50	59	64	78	118	130	158
(162 AS)	A	x				Asp		Val		
	B	w, i	Glu	Pro	Gln	Gly	Ile	Ala	Asp	Gln
	C				His					
	D		Gln							
	E									Gly
	F			Ser					Tyr	Gly
	G						Met			Gly

[a] يرجع إلى الجدول 8.10.

[b] w: سائد في العالم الغربـــي (*Bos Taurus*)، i: سائد في الهند (*Bos Indicus, Bos grunniens*)، s: نادر، α: ليس سائداً لكنه غير نادر.



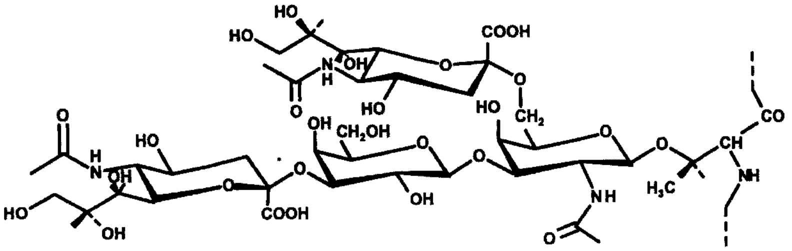
الشكل 1.10: ارتباط الكالسيوم بـــ: I: α_{s1}-كازئين (0.38)، وII: -βكازئين (0.21)، وIII: κ-كازئين (0.05) ثمالات الفسفات المرتبطة، بالميلي مول/غ من الكازئين معطاة ضمن قوسين (بحسب *Walstra* and *Jenness*، 1984).



الشكل 2.10: تأثير κ-كازئين في ذوبانية κs1-كازئين (2.5- ملغ/مل)، و β-كازئين (1.5- ملغ/مل، 6- ملغ/مل) في pH 7.0 و30°م، 100 ميلي مول/ل $CaCl_2$ (بحسب *Walstra* and *Jenness*، 1984).

وفي وحدتـــي قليل السكاريد الأخريين، تكون إحدى ثمالات حمض N-أستيل حمض النورامينيك مفقودة في كل من الحالتين.

يعدّ κ-كازئين الكازئين الوحيد الذي يبقى ذواباً بوجود أيونات Ca^{2+} بالتركيز الذي يوجد عليه في الحليب (الشكل 1.10). تمنع كداسة α_{s1}-، وβ-كازئين مع κ-كازئين تخثرها بوجود أيونات Ca^{2+} (الشكل 2.10). ولخاصية κ-كازئين هذه أهمية بالغة في تشكيل معقدات الكازئين ومذيلاته الثابتة واستمرارها، كما يحدث ذلك في الحليب. يقوم الكيموزين (المنفحة، المنفحين قارن 2.5.4.1) وبشكل انتقائي بشطر سلسلة الببتيد لـــ κ-لكازئين عند $-Phe^{105}-Met^{106}-$: إلى قطعتين هما بارا - κكازئين وغليكوببتيد (Pyg = حمض بيروغلوتاميك، أي حمض بيروليدون الكابروكسيلي):



(3.10)

1	105	106	169
Pyg ······	Phe −	Met ······	Val
	κ-Casein		

	1	105	106	169
$\xrightarrow{Lab}$	Pyg ······	Phe +	Met ······	Val
(4.10)	para-κ-Casein		Glycopeptide	

الجدول 10.10: نوعية الكيموزين: السرعة النسبية لحلمهة الببتيدات من تسلسل الحموض الأمينية في κ-الكازئين

المادة	V^a_{rel}
105 106	
Phe-Met	0.00
104 108	
Ser-Phe-Met-Ala-Ile	0.04
109	
Ser-Phe-Met-Ala-Ile-Pro	0.11
103	
Leu-Ser-Phe-Met-Ala-Ile	21.6
102	
His-Leu-Ser-Phe-Met-Ala-Ile	.31
110	
Leu-Ser-Phe-Met-Ala-Ile-Pro-Pro	100
101	
Pro-His-Leu-Ser-Phe-Met-Ala-Ile	100
98 112	
His-Pro-His-Pro-His-Leu-Ser-Phe-Met-Ala-Ile-Pro-Pro-Lys-Lys	2500

Q: السرعة النسبية $kcat/k_m$

ويكون الببتيد السكري المتحرر ذواباً بينما يترسب البارا-κ-كازئين بوجود أيونات Ca^{2+}. ويفقد κ-كازئين بهذه الطريقة تأثيره الواقي، فيتعقد الكازئين وتتكدس مذيلات الكازئين (تشكل الخثارة) منفصلة من الحليب. إن مناوعة المنفحين عالية، كما هو مبين في (الجدول 10.10). فإذا استبدل بـــ Met^{106} في κ-الكازئين بـــ phe^{106} بتقنية الهندسة الوراثية، تزداد سرعة الحفز نحو 80%. ولا يعد جزء السكر في κ-الكازئين أساسياً من أجل فعل المنفحين، أو من أجل خاصية التثبيت العائدة لشطر البروتين فيه. إلا أن جزء السكر يؤخر انشطار البروتين بالمنفحين. كذلك يبدو أن محتوى κ-كازئين من السكريات يؤثر في

ثبات كل من α_s- ومزائج κ-الكازئين بوجود Ca^{2+}.

يستبدل Arg^{97} في المتباين C للكازئين-κ بالـ His^{97} (الجدول 9.10) ذي الشحنة الموجبة الأضعف، مما يجعل الكيموزين أضعف ارتباطاً منه في المتباين B: تتناقص سرعة الحفز، لذلك فإن حليب المتباين C أقل ملائمة لإنتاج جبن الحليب الحلو من حليب المتباين B.

γ-كازئين. هذه البروتينات منتجات تدرك β-كازئين، تتشكل بفعل بروتيازات الحليب، فمثلاً ينتج γ_1-كازئين بشطر الثمالات 1-28. ويتشابه الببتيد المتحرر مع البروتيوز-ببتون PP8F الذي تبين وجوده في الحليب. وبالمقابل يتكون γ_2 و-γ_3كازئين بحلمهة ثمالات الحمض الأمينـــي 1-105 و1-107 على الترتيب، وبحسب التوصيات الحديثة في التسمية، ينبغي أن يشار إلى قطع الـ β-كازئين بحسب أرقام الموضع، وهكذا فإن γ_1-كازئين من أي من متباينات β-كازئين X، يدعى β-كازئين X (f29-209) وبروتيوز ببتون الموافق يدعى PF8F β-كازئين X (f1-28).

λ-الكازئين: تتكون أجزاء *λ-الكازئين* أساساً من قطع α_{s1}-كازائين. تتشكل α-الكازئينات في الزجاج (المختبر) بحضن - α_{s1}كازئين مع البلزمين البقري.

يساوي متوسط النسبة المولية للمكونات الرئيسية α_{s2} /κ/ γ + α_{s1}/β1 مقدار 8/8/3/2. تحتوي كل أشكال الكازئين حمض الفسفور الحاضر دائماً بنمط تسلسل ثلاثي الببتيد (PSe = فسفوسيرين):

Pse-X-Pse أو Pse-X-Glu (5.10)

حيث X هنا هو حمض أمينـــي بما فيه الفسفورين وحمض الغلوتاميك. وأمثلة ذلك:

α_{s1}-Casein : Pse-Glu-Pse
Pse-Ile-Pse-Pse-Pse-Glu
Pse-Val-Glu
Pse-Ala-Glu
β-Casein : Pse-Leu-Pse-Pse-Pse-Glu
Pse-Glu-Glu
κ-Casein : Pse-Pro-Glu (6.10)

والأرجح أن هذا النمط المنتظم يرجع إلى فعل كيناز بروتين نوعي، ويلخص (الجدول 11.10) مختلف توزعات المجموعات القطبية واللاقطبية في البروتينات الفردية المشار إليها أعلاه. وقيم «كره الماء» المذكورة في الجدول هي متوسط قيم كره الماء $\overline{H}$ العائدة للسلاسل الجانبية للحمض الأمينـــي الموجودة في تسلسل القطع المعنية، وهي تحسب على النحو:

الجدول 11.10: توزع ثمالات الحمض الأمينـــي ذات السلاسل الجانبية المؤيّنة (محصلة الشحنة) وتلك ذات السلاسل اللاقطبية (كره الماء) في α_{s1}-الكازئين وβ-الكازئين

الثمالة	α_{s1}-Casein 1	α_{s1}-Casein 2	الثمالة	β-Casein 1	β-Casein 2
1-40	+3	1340	1-43	−16	783
41-80	−22.5	641	44-92	−3.5	1429
81-120	0	1310	93-135	+2	1173
121-160	−1	1264	136-177	+3	1467
161-199	−2.5	1164	178-209	+2	1738

1 محصلة الشحنة.
2 كره الماء $\overline{H}$ (حريرة/مول).

يُقاس مقدار كره الماء لمركب ما بالطاقة الحرة، F_t، اللازمة لنقل المركب من الماء إلى مذيب عضوي، وتعطى على شكل النسبة بين ذوبانية المركب في الماء (N_w بشكل كسر مولي) وذوبانيته في المذيب العضوي (N_{org} بشكل كسر مولي)، وبإدخال معاملات الفعالية (γ_{org}, γ_w):

$$\Delta F_t = RT \ln \frac{N_w \cdot \gamma_w}{N_{org} \cdot \gamma_{org}} \qquad (7.10)$$

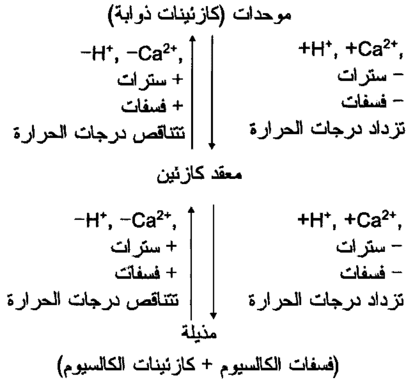
تحسب الطاقة الحرة المقابلة لنقل السلسلة الجانبية لحمض أميني، $H\phi_i$ من العلاقة التالية:

$H\phi_i = \Delta F_t$ (i حمض أميني) $- \Delta F_i$ (غلايسين)

فتكون القيمة المتوسطة لكره الماء لقطعة تسلسل في سلسلة عديد ببتيد ذات n ثمالة حمض أميني هي:

$$\overline{H} = \frac{\Sigma H\Phi_i}{n} \qquad (8.10)$$

وكلما كانت $H\phi_i$ أعلى، أي كلما كانت $\overline{H}$ أعلى، ازداد كره الماء للسلاسل الجانبية الفردية، أي: قطعة التسلسل. يضم الجدول 11.10 المعطيات المتعلقة بجملة (منظومة) كحول/ماء.



الشكل 3.10: تشكل معقد الكازئين ومذيلات الكازئين.

2.1.2.1.10 تشكل المُذَيّلة Micelle Formation

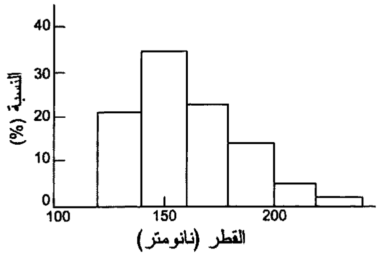
لا يزيد ما يوجد من جزء الكازئين الكلي بشكل موحودات على 10%، يشار إليها عادة بأنها كازئينات المصل وتبقى نسبة التراكيز $c_\beta > c_\kappa > c_{\alpha s1}$ محققة. إلا أنّ الجزء الأكبر يتكدس معطياً معقدات الكازئين ومذيلاته. ينظم هذا التكدس مجموعة من المتثابتات/العوامل، كما هو موضح في (الشكل 3.10) وقد يزيح ديال معقدات الكازئين ضد عميل مخلبي التوازن كلياً إلى الموحودات، بينما تكون الإزاحة ضد تراكيز عالية من أيون Ca^{2+} إلى المذيلات الكبيرة.

الجدول 12.10: تركيب مذيلات الكازئين (%)

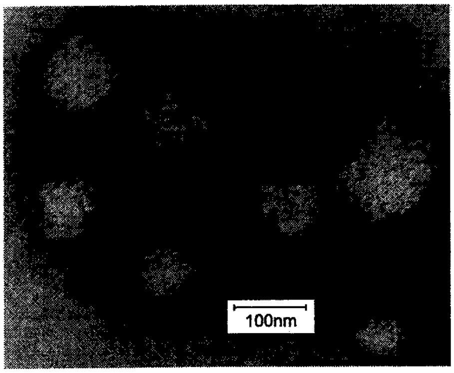
كازئين	93.2	فسفات (عضوية)	2.3
Ca	2.9	فسفات (لاعضوية)	2.9
Mg	0.1	سترات	0.4
Na	0.1		
K	0.3		

يشير (الشكل 4.10) إلى أن قطر المذيلات في الحليب المقشود يتباين من 50-300 nm وتقع قمة توزع الجسيمات عند 150 nm. وبفرض أن متوسط قطر المذيلة 140 nm فيكون حجمها 1.4×10^6 nm^3 ووزنها 10^9-10^7 dal. ويقابل هذا 25,000

موحوداً في المذيلة الواحدة. تتصف مذيلات الكازئين على الأغلب بأنها أصغر من كريات الدسم، حيث يتراوح قطرها بين 0.1-10 µm. يظهر (الشكل 5.10) صورة بالمجهر الإلكتروني للمذيلات، مرفوقة بمعطيات البنية في (الجدول 12.10).



الشكل 4.10: توزع حجم جسيمات مذيلات الكازئين في الحليب المقشود (تثبيت باستخدام الدهيد الغلوتار)



الشكل 5.10: صورة بالمجهر الإلكتروني لمذيلات الكازئين في الحليب المقشود (بحسب *Webb*، 1974).
تثبت المذيلات بالدهيد الغلوتار ثم تلون بحمض الفسفوموليبديك

تتباين نسبة الموحودات في المذيلات إلى حد بعيد (الجدول 13.10)، وذلك بحسب سلالة القطيع والفصل في السنة والعلف المستخدم، ويؤثر فيها أيضاً حجم المذيلة (الجدول 14.10) وتتباين كثافة المذيلات بسبب ارتصاصها المتخلخل، إلا أنها مستحللة (محلحلة) بقوة (1.9 غ ماء/غ بروتين) وبالتالي فهي مسامية.

الجدول 13.10: توزع نمطي للمكونات في مذيلات الكازئين

المكون	أعداد النسبة			
α_{s1}	3	6	9	12
β	1	1	4	4
γ		1	1	1
κ	1	3	3	3

تتجمع الموحودات سوية بسبب:

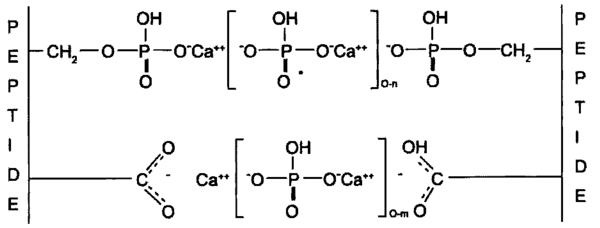
- تآثرات كره الماء التي تكون أصغرية في درجة حرارة أدنى من 5°م.
- التآثرات الكهراكدية، التي تبدو على الأغلب بشكل جسور كالسيوم أو فسفات الكالسيوم بين ثمالات الفسفوسيرين وحمض الغلوتاميك (الشكل 6.10).
- الروابط الهدروجينية.

الجدول 14.10: بنية مذيلات الكازئين المعزولة بالتنبيذ وحجمها

زمن التنبيذ (د)[a]	تركيب الثفالة (%)			
	α_{s1}	β	κ	البقية
[b]0	50	32	15	3
7.5–0	47	34	16	3
15–7.5	46	32	18	4
30–15	45	31	20	4
60–39	42	29	26	3
كازئين المصل	39	23	33	5

[a] سرعة التنبيذ 10^5 × الجاذبية

[b] كازئين متساوي الكهربائية

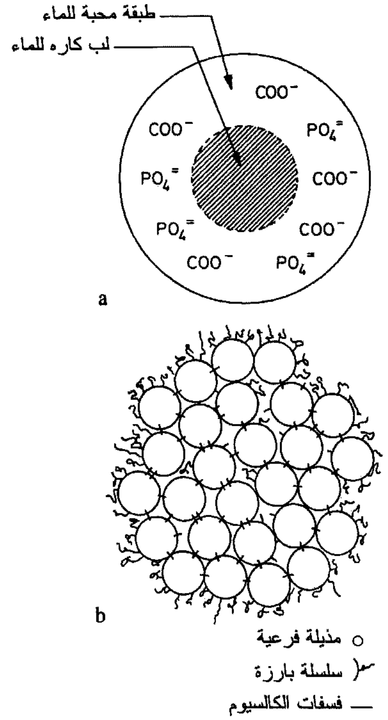


الشكل 6.10: جسور أيونات الكالسيوم بين سلاسل الببتيد

اقترحت، على المستوى الجزيئي، عدة نماذج مختلفة للمذيلات، أمكنها إلى حد ما تفسير النتائج التجريبية. يعرض (الشكل 7.10) أكثر هذه النماذج احتمالاً، ويتكون من وحدات فرعية (مذيلات فرعية، $M_r \sim 760{,}000$). ويتألف من نحو 30 نوعاً مختلفاً من موحودات الكازئين ويتكدس عبر جسور فسفات الكالسيوم معطياً مذيلات كبيرة. ويبدو أن ثمة نوعين من الوحدات الفرعية: يحتوي النوع الأول κ-كازئين والنوع الآخر يفتقر إليها. وتترتب جزيئات κ-كازئين على سطح المذيلات الفرعية المقابلة. وتبرز في مواضع مختلفة من السطح نهاياتها-C المحبة للماء كأنها الأشعار، لتحول بذلك بينها وبين التكدس. وبالفعل يمضي تكدس الوحدات الفرعية إلى أن يتغطى سطح المذيلة المكون كاملاً بـــ κ-الكازئين، أي أنه يتغطى "بالشعر"، ليبدي بذلك تنافراً فراغياً. تبلغ الكثافة الفعلية لطبقة الأشعار هذه 5 nm على الأقل، ويحتوي المذيلة في داخلها على قدر ضئيل من κ-الكازئين.

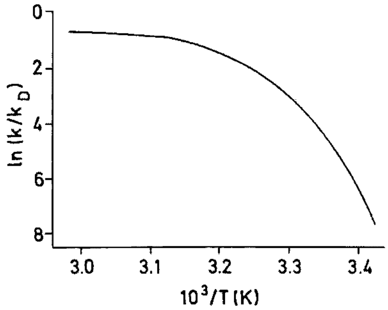
3.1.2.1.10 تشكل الهلامة Gel Formation

يمكن نزع ثبات جملة المذيلة إما بفعل المنفحين أو بالتحميض. يهاجم الرينين κ-الكازئين مستبعداً النهايات-C على شكل ببتيدات سكرية ذوابة 169-106، إلى جانب إزالة سبب التنافر. تشكل مذيلات البارا-كازئين الثمالة بادئ ذي بدء كداسات صغيرة ذات شكل غير منتظم، عادة ما يكون طويلاً، ثم ما تلبث أن تتجمع مشكلة هلامة شبكية ثلاثية الأبعاد قطر المسام فيها بضع ميكرومترات. وتشتمل هذه الشبكة على كريات الدسم الموجودة مؤدية إلى توسيع المسام. يفترض وجود توازن ديناميكي بين موحودات الكازئين والمذيلات الفرعية وبين فسفات الكالسيوم المنحلة والمرتبطة وبين المذيلات الفرعية والمذيلات.



الشكل 7.10: نموذج ترسيمي لمذيلة كازئين: **(a)** وحدة فرعية مكونة من α_{s1}- و-β و-γ، κ-كازئين، **(b)** مذيلة مؤلفة من وحدات فرعية تربط بينها جسور من فسفات الكالسيوم (بحسب *Webb*، 1974)

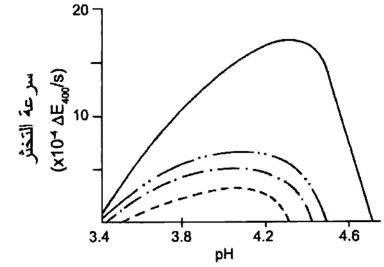
تزداد سرعة تشكل الهلامة بازدياد درجة الحرارة (الشكل 8.10). وهي تميل للتناقص عند $T > 25$°م وتتقدم محكومة بالانتشار إلى حد بعيد عند $T \sim 60$°م. وهكذا يمكن القول إن منشأ القوة التـــي تدفع إلى تشكيل الهلامة هي تآثرات كره الماء، لاسيما تلك العائدة للبارا-كازئين الكاره الشديد للماء الذي يتبقى على السطح بعد فعل المنفحين. وإن للتفاعلات الأخرى المعتمدة على درجة الحرارة دورها، مثلاً ارتباط أيونات الكالسيوم وβ-الكازئين بالمذيلات، وتغير ذوبانية فسفات الكالسيوم الغروية.



الشكل 8.10: اعتماد سرعة تكدس مذيلات بارا-كازئين على درجة الحرارة
(ثابت السرعة k بكسور من الانتشار منضبط السرعة k_D؛ بحسب *Dalgleish*، 1983).

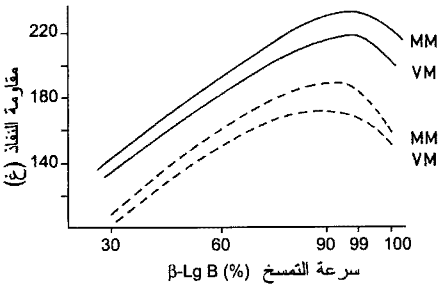
وليس ثمة مجال للشك في أن التخثر الحمضي للكازئين سببه تآثرات كره الماء، كما هو مبين في اعتماد سرعة التخثر على درجة الحرارة وقيمة pH (الشكل 9.10). تتغير بنية المذيلة لدى التحميض نتيجة هجرة فسفات الكالسيوم وموحود الكازئين.

ونظراً لأن حجم المذيلة يبقى عملياً دون تغيير، فلابد أن تكون هجرة المكونات هذه ذات صلة بالانتفاخ. يعيد الكازئين المنحل الارتباط بالمذيلات أثناء التخثر مشكلاً شبكة هلامية.



الشكل 9.10: سرعة تخثر مذيلات الكازئين كتابع لدرجة الحرارة وقيمة pH
(— 25°م، - · · · - 15°م، - · - 10°م، - - - 5°م، بحسب *Bringe, Kinsella*، 1986)

يمكن التحكم في بنية الهلامة عن طريق تغيير خاصية كره الماء لسطح المذيلة، إذ يمكن مثلاً، بتسخين الحليب (90°م /10دقائق) إنقاص كره الماء. ويحدث الارتباط التشاركي في β-لاكتوغلوبولين المتمسخ إلى κ-الكازئين (قارن 5.3.1.10) مؤدياً إلى إخفاء المجموعات الكارهة للماء. وبسبب التآثرات الأضعف، تتشكل عند التحميض، هلامات ثابتة صلدة ذات بنية شبه سلسلية. لا تبدي هذه الهلامات أي تساحب وهي مرغوب بها، مثلاً في اللبن الرائب (قارن 2.1.2.10). يبين (الشكل 10.10) أن اللبن الجامد أعلى ما يكون ثباتاً عندما يبلغ تمسخ الـ β-لاكتوغلوبولين نسبة 90-99%. وعندما يتحقق معدل التمسخ هذا في درجات حرارة أدنى (مثلاً 85°م) تتشكل الهلامات التي تتصف بأنها أكثر صلابة وخشونة من تلك التي تتشكل بالتسخين إلى درجات حرارة أعلى (مثلاً 130°م)، حيث تعطي كتلة هلامية ناعمة طرية. تتصف الهلامة في اللبن الرائب بأنها أقل ثباتاً في اللبن المصنوع من الحليب الكامل الدسم منها في لبن الحليب المقشود، بسبب تقطيع شبكة البروتين بكريات الدسم المحتواة.

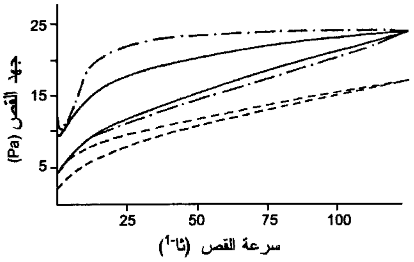


الشكل 10.10: ثبات قوام اللبن كتابع لسرعة تمسخ β-لاكتوغلوبولين B. (القيمة النهائية لمقاومة النفاذ في اختبار قطعة مخروط في اللبن الصلب، درجة حرارة التسخين ——— 85°م، - - - 130°م، WM: حليب كامل نسبة الدسم فيه 3.5%، SM: حليب مقشود، بحسب *Kessler*، 1988)

يعرض (الشكل 11.10) منحنيات جريان اللبن الرائب من الحليب المقشود كتابع لسرعة تمسخ β-لاكتوغلوبولين، تقيس نقطة الانحناء (yield point) خواص المرونة للهلامة، وتقيس المساحة المحصورة بحلقة (التلاكؤ) الطاقة الكلية اللازمة لتخريب الهلامة. ويزداد كلا المتثابتين بازدياد سرعة التمسخ، وفي ذلك مؤشر على ازدياد ثبات الهلامة. وعلى العكس من إنتاج اللبن، يستحسن تساحب[1] الهلامة في إنتاج [الجبنة الطرية الناعمة] للحصول على القوام النموذجي، لذلك يعرض الحليب للتسخين

[1] تساحب: انفصال السائل في الهلام.

اللطيف ويزاد كره الماء السطحي بإضافة الكيموسين قبل التحميض.



الشكل 11.10: منحنيات الجريان للبن المقشود الصلب بعد إخضاعه لتحريك محدد مسبق، كتابع لسرعة تمسخ β-لاكتوغلوبولين B (درجة الحرارة/ الزمن/ سرعة التمسخ 90°م/ 2.2 ثا/ 10%: — — —، 90°م/ 21 ثا/ 60%: ——، 90°م/ 360 ثا/ 99%: —·—؛ بحسب *Kessler*، 1988)

4.1.2.1.10 بروتينات المصالة Whey Proteins

يوجد *β-لاكتوغلوبولين* في المتباينات الوراثية A وB وC في سلالة أبقار الحليب (جرسي)، وفي المتباين D في سلالة أبقار اللبن المونتبليارد. وثمة متباينان استراليان من أبقار "سيد الجفاف" A_{Dr} وB_{Dr} يماثلان المتباينين A و B باستثناء المحتوى من السكريات.

يظهر الجدول 9.10 التغيرات المقابلة في تركيب β-لاكتوغلوبين من الحمض الأميني. يبلغ الوزن الجزيئي لموحود β-لاكتوغلوبولين 18 kdal ويتكون من 162 حمضاً أمينياً مبيناً تسلسلها في الجدول 8.10 وهو يبدي بلمرة عكوسة بين قليلاته تعتمد على الـ pH يمكن تمثيلها بالصيغة:

$$\begin{array}{ccccccccc} A & \leftrightarrow & A_2 & \leftrightarrow & (A_2)_4 & \leftrightarrow & A_2 & \leftrightarrow & A \\ & pH < 3.5 & & 3.7 < pH < 5.1 & & pH > 7.5 & & & \end{array} \quad (9.10)$$

وهكذا فإن الموحود ليس ثابتاً إلا عند pH أدنى من 3.5 أو أعلى من 7.5 ويحصل المثمون مع المتباين A وليس مع B وC. يحدث التمسخ اللاعكوس عند pH أعلى من 8.6 وأيضاً بالتسخين أو عند مستويات أعلى من أيونات Ca^{2+}. يمتلك β-لاكتوغلوبولين 5 ثمالات سيستئين، إحداها (Cys^{121}، الجدول 8.10) حرة. إلا أن هذا السيستئين يكون منطمراً، في البروتين الأصلي، ضمن البنية. يؤدي التمسخ الجزئي إلى تكشّف مجموعة SH هذه ليمكنها أن تسهم إما في ديمرة (تثاني) البروتين عن طريق تشكيل جسر ثنائي السلفيد أو في التفاعلات مع بروتينات الحليب الأخرى، لاسيما مع κ-كازئين وα-لاكتالبومين التي تحدث لدى تسخين الحليب.

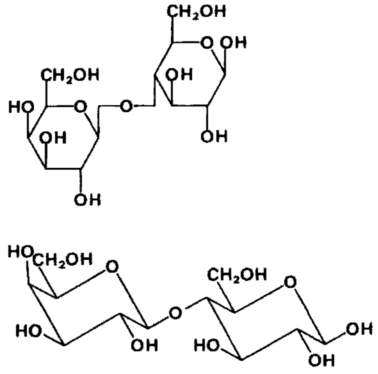
α-لاكتالبومين (M_r14,200): يوجد هذا البروتين على شكلين وراثيين A وB ‏(Gln → Arg)، وهو يمتلك 8 ثمالات سيستئين. وقد تم التعرف إلى تسلسل الحمض الأميني فيه (الجدول 8.10)، وهو يماثل في ذلك الليزوزيم. ويسهم كل من روابط ثنائي الكبريت وأيونات Ca^{2+} في ثبات بنيته الرباعية. ويمتلك α-لاكتالبومين وظيفة حيوية نظراً لأنه الوحدة B الفرعية في إنزيم سينثتاز اللاكتوز. أما وحدة الإنزيم الفرعية A فهي ناقلة UDP-غالوكتوزيل لا نوعية؛ تضمن الوحدة الفرعية B أن انتقال ثمالة الغالاكتوز يمكن أن يحدث عند التركيز المنخفض للغلوكوز الموجود في الثدييات. إن إلفة الترانسفراز لوحده للغلوكوز جد متدنية (K_m = 2 مول/ل) لكنها تزداد 1000 ضعف بالتعاون مع α-لاكتولبومين.

2.2.1.10 السكريات Carbohydrates

يعد اللاكتوز السكر الرئيسي في الحليب، وهو O-β-D-غالاكتوبيزانوزيل (1 → 4)-D-غلوكوبيرانوز الذي يوجد بنسبة

4-6% في الحليب.

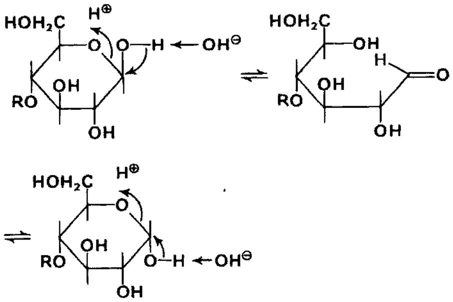
وأكثر أشكال اللاكتوز ثباتاً هو α-لاكتوز الأحادي التميه، $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot H_2O$. يتبلور اللاكتوز بهذه الصيغة عندما يبرد محلول المائي فوق المشبع إلى T < 39.5°م معطياً بلورات موشورية الشكل أو شبه هرمية وذلك على حسب الشروط. ويعطي التجفيف بالفراغ في T > 100°م α-أنهدريد (بلا ماء) مسترطب. ويعطي التبلور من المحاليل المائية فوق 93.5°م مركب β-لاكتوز الخالي من الماء (بلا ماء-β، يرجع إلى صيغته في 10.10). ويعطي التجفيف السريع لمحلول اللاكتوز، كما في إنتاج مسحوق الحليب، مزيجاً مسترطباً عديم الشكل متوازناًمن α- وβ-لاكتوز.



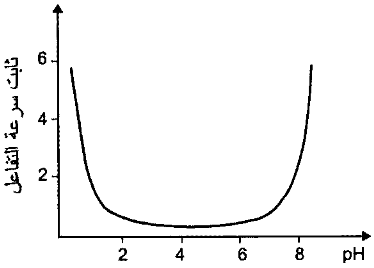
β-Lactose

(10.10)

يلخص (الجدول 15.10) بعضاً من المعطيات الفيزيائية للاكتوز. تعتمد نسبة المصاوغات الكربونولية على درجة الحرارة، إذ يتناقص الشكل-β مع ارتفاع درجة الحرارة، كذلك فإن سرعة التدوير المتبدل ($Q_{10} = 2.8$) تعتمد على كل من درجة الحرارة والـ pH (الشكل 12.10). يعزى ارتفاع سرعة التدوير المتبدل عند pH < 2 وpH > 7 إلى الخطوة المحددة للسرعة في فتح الحلقة التـــي تحفزها كل من أيونات H^+ وOH^-.



(11.10)



الشكل 12.10: سرعة التدوير المتبدل للاكتوز بدلالة pH

الجدول 15.10: بعض خواص اللاكتوز الفيزيائية

	α-لاكتوز	β-لاكتوز	المزيج المتوازن
نقطة الانصهار (°م)	223[a]	252.2[a]	
التدوير النوعي $[\alpha]_D^{20}$	89.4	35.0	
التوازن في المحلول المائي[b]			
0°م	1.00	1.80	
20°م	1.00	1.68	
50°م	1.00	1.63	
الذوبانية في الماء[c]			
0°م	5.0	45.1	11.9
25°م	8.6		21.6
39°م	12.6		31.5
100°م	70	94.7	157.6

[a] لامائي. [b] التركيز النسبي
[c] غ لاكتوز/100 غ ماء

لعل الفارق البارز في ذوبانية النوعين من المصاوغات الكربونيلية يستحق التنويه. ويشار إلى أن حلاوة اللاكتوز هي أدنى منها للفركتوز أو الغلوكوز أو السكروز (الجدول 16.10). تنتج مشتقات الحليب لتلائم الحمية التي يتبعها الأشخاص غير المتحملين للاكتوز وذلك بالمعالجة بـ β-1-4-غالاكتوزيداز (انظر 7.2.2.7.2). يوجد الغلوكوز وبعض سكريات الحموض الأمينية الأخرى وقليلات السكريدات بمقادير ضئيلة في الحليب.

الجدول 16.10: الحلاوة النسبية لكل من السكروز والغلوكوز والفركتوز واللاكتوز[a]

السكروز	الغلوكوز	الفركتوز	اللاكتوز
0.5	0.9	0.4	1.9
5.0	8.3	4.2	15.7
10.0	12.7	8.7	20.7
20.0	21.8	16.7	33.3

[a] النتائج معطاة على شكل تركيز % من أجل محاليل السكر المتساوية الحلاوة.

يصادف اللاكتولوز في منتجات الحليب المسخن، وهو أكثر حلاوة بعض الشيء وبلا شك أكثر ذوباناً من اللاكتوز. فمثلاً يحتوي الحليب المكثف نسبة تبلغ 1% من اللاكتولوز، يعادل ذلك تصاوغ نحو 10% من اللاكتوز الموجود. ويجري التشكيل عن طريق إعادة ترتيب *Lobry de Bruyn-van Ekenstein* (قارن 2.3.4.2.4) أو عن طريق أساس شيفّ، وتتشكل كذلك آثار من الابيلاكتوز (4-O-β-D-غلاكتوبيرانوزيل-D-مانّوز) عند تسخين الحليب.

الجدول 17.10: شحوم الحليب

جزء الشحم	النسبة المئوية من الشحم الكلي
Triacylglycerols	95–96
Diacylglycerols	1.3–1.6
Monoacylglycerols	0.02–0.04
Keto acid glycerides	0.9–1.3
Hydroxy acid glycerides	0.6–0.8
Free fatty acids	0.1–0.4
Phospholipids	0.8–1.0
Sphingolipids	0.06
Sterols	0.2–0.4

الجدول 18.10: تركيب دهن الحليب من الحموض الدسمة[a]

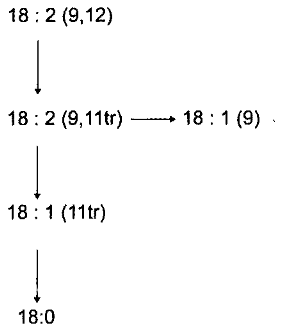
الحمض الدسم	الوزن (%)
المشبع المستقيم السلسلة	
Butyric acid (الزبدة)	2.79
Caproic acid	2.34
Caprylic acid	1.06
Capric acid	3.04
Lauric acid	2.87
Myristic acid	8.94
Pentadecanoic acid	0.79
Palmitic acid (النخيل)	23.8
Heptadecanoic acid	0.70
Stearic acid (الشمع)	13.2
Nonadecanoic acid	0.27
Arachidic acid	0.28
Behenic acid	0.11
المشبع المتفرع السلسلة	
12-Methyltetradecanoic acid	0.23
13-Methyltetradecanoic acid	0.14
14-Methylpentadecanoic acid	0.20
14-Methylhexadecanoic acid	0.23
15-Methylhexadecanoic acid	0.36
3,7,11,15-Tetramethylhexadecanoic acid	0.12–0.18
غير المشبع	
9-Decenoic acid	0.27
9-cis-Tetradecenoic acid	0.72
9-cis-Hexadecenoic acid	1.46
9-cis-Heptadecenoic acid	0.19
8-cis-Octadecenoic acid	0.45
Oleic acid	25.5
11-cis-Octadecenoic acid	0.67
9-trans-Octadecenoic acid	0.31
10-trans-Octadecenoic acid	0.32
11-trans-Oxtadecenoic acid	1.08
12-trans-Octadecenoic acid	0.12
13-trans-Octadecenoic acid	0.32
14-trans-Octadecenoic acid	0.27
15-trans-Octadecenoic acid	0.21
16-trans-Octadecenoic acid	0.23
Linoleic acid	2.11
Linolenic acid	0.38

[a] الحموض المدرجة هي فقط تلك التـــي محتواها أعلى من %1.

3.2.1.10 الشحوم Lipids

يعطي (الجدول 17.10) تركيب الدسم في الحليب، يحوي دهن الحليب نحو 95%-96% من ثلاثي الغليسيريدات، وقد أعطى تركيبها من الحموض الدسمة في (الجدول 18.10)، ويعد المحتوى العالي نسبياً من الحموض الدسمة المنخفضة الوزن الجزيئي، وفي طليعتها حمض البوتاريك خاصية مميزة للحليب. وبالرغم من سيطرة حمض اللينوليك في الشحوم الموجودة في العلف، إلا أن محتوى هذا الحمض الدسم في دهن الحليب يكاد لا يذكر الجدول 17.10. وقد تبين أن السبب في ذلك هو نوع من الأحياء الدقيقة التـــي تعيش في الكرش تقوم بهدرجة حمض اللينوليك وتحوله إلى حمضي الأوليك والستيريك مع تشكيل حمض اللينوليك المترافق (CLA)، قارن 2.1.2.3) وحمض الفاكسينك كمركبات متوسطة، كما هو مبين في (الشكل 13.10).

ويمكن زيادة تركيز حمض اللينوليك في دسم الحليب، مثلاً بإضافة الدسم النباتية ذات التركيب المناسب على شكل كبسولات إلى العلف. ولا تخلو هذه الطريقة التغذوية/الفيزيولوجية المثيرة من السيئات التـــي تتمثل في تغير خواص منتجات الحليب الفيزيائية – الكيميائية، إذ يزداد مثلاً، استعدادها للتأكسد وتشكيل اللاكتونات غير المشبعة (γ-دوديك-مقرون-6-إينولاكتون من حمض اللينوليك) الذي يؤثر في طعم كل من الحليب واللحم، مع وجود قدر ضئيل من سلسلة متفرعة فردية العدد من -C- و-أوكسو حموض شحمية، وذلك إلى جانب الحموض الأمينية الرئيسية المستقيمة السلسلة.



الشكل 13.10: الهدرجة البيولوجية لحمض اللينوليك في كرش المجترات

تشكل الشحوم الفسفورية 0.8-1.0% من دسم الحليب، وتوجد الستيرولات وأكثرها على شكل كولسترول، بنسبة 0.2-0.4%. يعرض (الجدول 19.10) خواص انصهار دسم الزبدة التـــي تتأثر بالفصل من السنة وبالعليقة. يتوزع دسم الحليب في المصورة بشكل كريات دقيقة تتراوح أقطارها بين 0.1-10 µm لكن الجزء الأكبر منها يقع في المجال 1-5 µm. وفي عملية التجنيس، يرغم الحليب وهو في الدرجة 50-75°م على الدخول إلى ممرات تحت ضغط يصل حتـــى 35 MPa مما يعطي كريات بأقطار < 1 µm، وذلك على حسب الضغط. يحيط بقطرات الدسم غشاء مكون من الشحميات الفسفورية وطبقة مضاعفة من البروتينات تعادل نحو 2% من كتلة القطيرة الكلية. يبلغ متوسط ثخانة الطبقة نحو 8-9 nm لكنها غير متجانسة. يبين (الجدول 20.10) بنية الغشاء.

الجدول 19.10: خواص انصهار دسم الزبدة

درجة الحرارة (°م)	المحتوى الصلب (%)	درجة الحرارة (°م)	المحتوى الصلب (%)
5	47-43	30	8-6
10	43-40	35	2-1
20	22-21	40	0

الجدول 20.10: تركيب غشاء كريات دسم الحليب

المكون	النسبة (%)
بروتين	41
شحميات فسفورية وشحميات سكرية	30
كولسترول	2
غليسيريدات معتدلة	14
ماء	13

يسهم نحو 40 من البروتينات ذات M_r 15-240 kdal (بروتينات غشاء كرية دسم الحليب، بروتين MFGM) في تكوين الغشاء، وبالرغم من انخفاض قيمتها التغذوية بالمقارنة مع الكازئينات وبروتينات المصالة إلا أنها تحظى بمزيد من الاهتمام نظراً لما لها من تأثير بالغ في صحة الأشخاص المحسسين. تدخل بروتينات الكازئين لتسهم في تكوين الغشاء لدى توسيع مساحة سطح كرية الدسم نحو 4 إلى 6 أضعاف أثناء عملية تجنيس الحليب. وتتألف ستة من البروتينات الثمانية الرئيسية في MFGM من البروتينات السكرية مثلاً، أوكسيدوردكتاز الكزانثين. ويضم الغشاء إنزيمات أخرى من استراز الأستيل كولين والفسفاتاز القلوي والحمضي (قارن الجدول 24.10). يحتوي كازئين المذيلات لبياز بروتين شحمي شديد الفعالية هو عبارة عن بروتين سكري (مكون من السكريات بنسبة 8.3% وبوزن جزيئي 48.3 kdal). على أية حال، عندما تكون طرائق الحلب والتخزين ملائمة يمكن الحفاظ على الحليب النـــيء لعدة أيام دون ظهور أي نكهة زنخ فيه. والأرجح أن تمنع أغشية كريات الدسم عملية التحلل بالليباز، ويسهّل تخريب البنية المنتظمة للغشاء، مثلاً أثناء التجنيس، ارتباط الليباز بكريات الدسم وحلمهة ثلاثي أسيل الغليسرول بسرعة عالية (1 ميكرومول من الحمض الدسم في الدقيقة في كل 1 مل من الحليب، pH 7، 37°م) يصبح الحليب عندئذٍ منفّر الطعم خلال بضع دقائق، مما يستدعي تعطيل ليباز البروتين الشحمي بالبسترة قبيل تجنيس الحليب.

يحتوي الحليب مقادير زهيدة من الغانغليوزيدات (5.6 ميكرومول/ل، محسوبة على أساس حمض الزيالك (السيالك) المرتبط بالغانغلوزيد)، لها أهميتها في التمييز التحليلي بين الحليب المقشود ومسحوق المخيض. تزداد القشدة، كأحد عناصر البنية في غشاء كرية الدسم، غنـــى بالغانغليوزيدات أثناء عملية قشد الحليب، ولا يبقى سوى 8% منها في الحليب المقشود. وأثناء تحضير الزبدة، يتخرب غشاء كرية الدسم ميكانيكياً لتمر الغانغلوزيدات العالية القطبية بالكامل إلى المخيض، لذلك فالفارق بين مسحوقي النوعين من الحليب المقشود والمخيض هو غنـــى الأخير بالغانغليوزايدات (480 ميكرومول/كغ) محسوبة على أساس أنها حمض سياليك.

4.2.1.10 الحموض العضوية Organic Acids

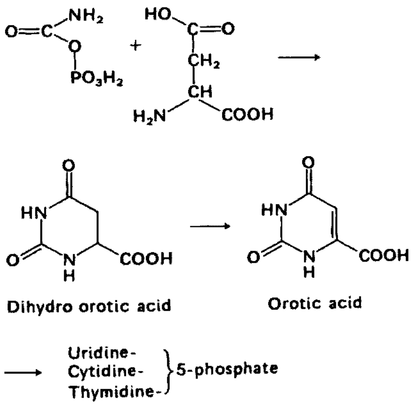
يأتـــي حمض الليمون (السيترك) في طليعة الحموض العضوية الموجودة في الحليب (1.8 غ/ل). ويختفي هذا الحمض سريعاً إبان التخزين بفعل الجراثيم. أما الحموض الأخرى (حمض اللبن وحمض الخل) فهي منتجات تدرك اللاكتوز. ويعد وجود حمض الأوروتيك (73 ملغ/ل)، كمركب متوسط في التخليق البيولوجي لنكليتيدات البيريميدين، نوعياً للحليب.

يعد كل من حمض الأوروتيك والكرياتينين الكلي وحمض اليوريك (البوليك) مشعرات مناسبة لتعيين نسب الحليب في الأطعمة. يعرض (الجدول 21.10) وسطي القيم لكل من النوعين من الحليب: الكامل والمقشود، وتؤخذ كقيم مرجعية.

الجدول 21.10: مشعرات نسب الحليب في الأطعمة

المركب	مسحوق الحليب الكامل	مسحوق الحليب المقشود
حمض الاوروتيك		
قياس ضوئي	50.6	66.4
قياس بولاروغرافي	46.6	58.1
الكرياتينين الكلي	66.3	84.4
حمض اليوريك (البوليك)	12.4	15.3

معطاة بالملغ/100غ من المادة الصلبة.



(12.10)

5.2.1.10 المعادن Minerals

يبين (الجدول 22.10) المعادن بما فيها العناصر الزهيدة الموجودة في الحليب.

الجدول 22.10: تركيب الحليب من المعادن

المكوّن	ملغ/ل	المكوّن	ميكروغرام/ل
البوتاسيوم	1500	الزنك	4000
الكالسيوم	1200	الألمنيوم	500
الصوديوم	500	الحديد	400
المغنـــزيوم	120	النحاس	120
الفسفات	3000	المولبدنم	60
الكلوريد	1000	المنغنيز	30
السلفات	100	النيكل	25
		السيليكون	1500
		البروم	1000
		البورون	200
		الفلور	150
		اليود	60

الجدول 23.10: محتوى الحليب من الفيتامينات

الفيتامين	ملغ/ل	الفيتامين	ملغ/ل
A (ريتينول)	0.4		
D (كالسيفيرول)	0.001	نيكوتيناميد	1
E (توكوفيرول)	1.0	حمض البانتوثينيك	3.5
B_1 (ثيامين)	0.4	C (حمض الأسكوربيك)	20
B_2 (ريبوفلافين)	1.7	البيوتين	0.03
B_6 (بيرويدكس)	0.6	حمض الفوليك	0.05
B_{12} (سيانوكوبولامين)	0.005		

6.2.1.10 الفيتامينات Vitamins

يحتوي الحليب الفيتامينات كافة بمقادير متفاوتة (الجدول 23.10) وتحتفظ القشدة أثناء المعالجة بالفيتامينات الذوابة في الدسم بينما تبقى الفيتامينات الذوابة في الماء في المصالة أو في الحليب المقشود.

الجدول 24.10: الإنزيمات في حليب البقر

رقم EC	الاسم	الموضع[a]
1.1.1.27	L-Lactate dehydrogenase	P
1.1.1.37	Malate dehydrogenase	
1.1.3.22	Xanthine oxidase	F
1.4.3.6	Amine oxidase (copper-containing)	
1.6.99.3	NADH dehydrogenase	F
1.8	Sulfhydryl oxidase[b]	S
1.8.1.4	Dihydrolipoamide dehydrogenase	F
1.11.1.6	Catalase	L
1.11.1.7	Lactoperoxidase	S
1.15.1.1	Superoxide dismutase	
2.3.2.2	γ-Glutamyltransferase	F
2.4.1.22	Lactose synthase	S
2.4.99.1	β-Galactoside-α-2,6-sialytransfersase	
2.6.1.1	Aspartate aminotransferase	P
2.6.1.2	Alanine aminotransferase	
2.7.1.26	Riboflavin kinase	
2.7.1.30	Glycerol kinase	
2.7.7.2	FMN adenyl transferase	
2.8.1.1	Thiosulfate sulfurtransferase	
3.1.1.1	Carboxylesterase	S
3.1.1.2	Arylesterase	
3.1.1.7	Acetylcholine esterase	F
3.1.1.8	Choline esterase	S
3.1.1.34	Lipoproteinlipase	C
3.1.3.1	Alkaline phosphatase	F
3.1.3.2	Acid phosphatase	F
3.1.3.5	5′-Nucleotidase	F
3.1.3.9	Glucose-6-phosphatase	F
3.1.3.16	Phosphoprotein phosphatase	P
3.1.4.1	Phosphodiesterase I	F
3.1.27.5	Pancreatic ribonuclease	S
3.2.1.1	α-Amylase	S
3.2.1.2	β-Amylase	
3.2.1.17	Lysozyme	S
3.2.1.24	α-Mannosidase	
3.2.1.31	β-Glucuronidase	
3.2.1.52	β-N-Acetylglucosaminidase	
3.4	Acid peptidases	
3.4.21.7	Plasmin	C
3.6.1.3	Adenosinetriphosphatase	F
3.6.1.9	Nucleotide pyrophosphatase	
4.1.2.13	Fructosebiphosphate aldolase	
5.3.1.9	Glucose-6-phosphate isomerase	

[a] C: مذيلة الكازئين، F: غشاء كرية الدسم، L: الكريات البيض، P: البلازما، S: المصل.

[b] ليس أوكسيداز الثيول EC 1.8.3.2.

7.2.1.10 الإنزيمات Enzymes

تتنوع الإنزيمات في الحليب وتتعدد، ولا تقتصر أهميتها على التحليل بهدف تحري الحليب المعالج حرارياً، بل تتعداها إلى التأثير في خصائص عمليات المعالجة. وتعد سرعة تعطيل فعالية الإنزيم حرارياً مؤشراً على نمط التسخين ومداه (راجع 2.5.4). تشمل إنزيمات الهدرولازات المستعرفة كلاً من: الأميلازات والليبازات والاسترازات والبروتينازات والفسفاتازات، كذلك

وجدت مثبطات البروتيناز. تشمل الأكسيدُردكتاز الهامة في الحليب الألدهيد نازع الهدروجين (أوكسيداز الكزانثين) واللاكتوبيروكسيداز والكاتالاز. يعرض (الجدول 24.10) وجود الإنزيمات في حليب البقر وأجزاء الحليب التـــي تتوضع فيها.

1.7.2.1.10 البلازمين Plasmin

يعد البلازمين اندوبيتيداز السيرين ذا أهمية خاصة في تقانة الحليب.

يوجد البلازمين وطليعته البلازمينوجن ومنشط البلازمينوجين (PA) في الحليب مرتبطة بمذيلات الكازئين وبأغشية كريات الدسم. يحضّ انزياح قيمة pH إلى المجال الحمضي (pH 4.7) على تحرير البلازمين من الكازئين. ويبلغ تركيز البلازمين في الحليب نحو 0.3-2.5 ميكروغرام/مل، لكنه يزداد مع عمر البقرة وأثناء دورة الإرضاع.

يوجد البلازمين في مجال pH 7.5-8.0 وهو أكثر ما يكون فعالية عند 37°م وهو يقوم بحلمهة β-الكازئين وأيضاً، وبسرعة أقل، α-الكازئين. أما κ-الكازئين فهو مقاوم مثله في ذلك مثل بروتينات المصالة α-اكتوألبومين وβ-لاكتوألبومين. وهو يهاجم عند الحلمهة الجانب الكربوكسيلي في L-الليزين فضلاً عن L-الأرجينين، مثله في ذلك مثل التربسين. ويتحكم في فعالية البلازمين المثبط PA ومثبط البلازمين.

لا تنخفض فعالية البلازمين بأكثر من 10-17% في شروط عملية البسترة مثلاً عند 72°م مدة 15 ثانية. ويُحسن تخزين الحليب المبستر بشكل غير مباشر فعالية البلازمين بسبب تعطيل مثبطات PA. ويتحقق التعطيل الحراري الكامل للبلازمين بالتسخين في 120°م مدة 15 دقيقة وفي 142°م خلال 18 ثانية.

يؤثر البلازمين في عملية الإنضاج، مثلاً (في الكاممبرت)، حيث تتسارع العملية ويتحسن تشكل الرائحة العطرية، لكن من جهة ثانية، لا بد قبل استعادة الكازئينات، من فصل البلازمين.

2.7.2.1.10 اللاكتوبراكسيداز Lactoperoxidase

يعد وجود جملة اللاكتوبيركسيداز (LP) المضادة للجراثيم في الحليب ذا شأن في حفظ الحليب النـــيء، إذ هي بديل جيد لا سيما في البلدان التـــي لا يسهل فيها تبريد الحليب لوقايته من التلف.

تتكون الجملة من LP (EC 1.11.1.7) وركيزة من الثيوسيانات وH_2O_2. يتكون الإنزيم، وهو بروتين سكري (محتوى السكريات 10%) من 612 ثمالة حمض أمينـــي (M_r 78,000, IP 9.6) وFe-بروتوبورفرين IX، الذي يقوم بالتحفيز، مثله في ذلك مثل المجموعة الضميمة، كما هو مبين في الفقرة 2.3.2.2. تسهم الثيوسيانات في هذا التفاعل إذ تقوم بدور مانح الإلكترون AH. ويعد اللاكتوبركسيداز أحد الإنزيمات الثابتة حرارياً في الحليب لاسيما عندما تكون البنية مثبتة بأيونات Ca^{2+}. ويبقى على نشاطه بعد 30 دقيقة في 63°م (pH معتدلة) وبعد 15 ثانية في 72°م، لكنه يتعطل في وقت قصير لا يزيد على 2.5 ثانية في 80°م، يؤدي التحميض (pH 5.3) إلى تسريع التعطيل وذلك بتحرير أيونات Ca^{2+}. ويعد إنزيم LP الأكثر شيوعاً في الحليب، بعد الكزانثين أكسيداز، إذ يبلغ مقداره نحو 30 ملغ/ل.

يعتمد تركيز الثيوسيانات في الحليب على نوع العلف، مثلاً على وجود الغلوكوزينولات (قارن 3.9.2.1.17). لا يعد H_2O_2 من مكونات الحليب بل تولده الجراثيم، مثلاً جراثيم حمض اللبن.

تعد الهيبوثيوسيانات المنتج الرئيسي المتكون من الثيوسيانات مانحة الهيدروجين في تفاعل تحفيز LP:

$$SCN^- + H_2O_2 \xrightarrow{LP} OSCN^- + H_2O$$

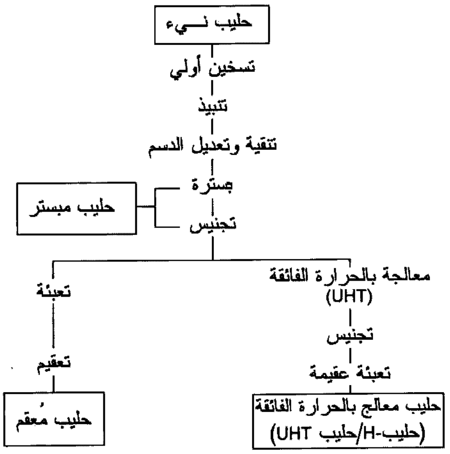
ويتصف هذا المركب بأنه عامل مبيد للجراثيم، وذلك لأنه قادر على أكسدة مجموعات SH في البروتينات المكونة للبنية

والإنزيمات في الجراثيم. تستعمل جملة LP لإطالة عمر حفظ الحليب النـــيء والحليب المبستر. ويتحرر H_2O_2 هنا بإضافة الغلوكوز/ أكسيداز الغلوكوز (قارن 1.1.2.7.2) فيزداد تركيز الثيوسانات بهذه الإضافة.

ويمكن لجملة LP، في إنتاج مواد الحليب المخمّرة، أن تثبط تطور مزارع البادئ.

3.1.10 تصنيع الحليب Processing of Milk

لا يتعدى ما يباع من الحليب نيئاً، بدون معالجة، جزءاً يسيراً منه، (حليب نـــيء موثق)، ويخضع الجزء الأكبر من الحليب إلى عملية معالجة موضحة ترسيمياً بالشكل 14.10.



الشكل 14.10: معالجة الحليب

1.3.1.10 التنقية Purification

ينقل الحليب بجرارات خاصة عادة من مصادره في خزانات مبردة –8°م. ويلقم الحليب، كي ينقى، إلى مرقّدة (فراز قرصي ذاتـــي التنظيف) مروراً بوعاء نازع للهواء. ويمكن لهذه الفرازات معالجة الحليب بارداً كان أم ساخناً (40°م) وبسرعة 8400-4500 دورة/د وبسعة تصل إلى 50,000 ل/الساعة.

2.3.1.10 فصل القشدة Creaming

ينفصل الحليب بعد تسخينه إلى نحو 40°م (مما يزيد في كفاءة الحصول على القشدة بخفض اللزوجة) إلى قشدة وحليب مقشود وذلك في فراز القشدة. وتصل سعة فراز القشدة إلى 25,000 ل/سا بسرعة تبلغ 4200-6500 دورة/دقيقة، ويمكن تعديل محتوى الحليب من الدسم بالمزج – الرجعي الدقيق.

3.3.1.10 المعالجة الحرارية Heat Treatment

يسخن الحليب السائل لتحسين قابلية تحمله وللقضاء على الجراثيم المسببة للمرض. وفيما يلي سلسلة المعالجات الحرارية المستخدمة (الشكل 15.10).

- معالجة حرارية (استحرار) Thermization

تتضمن هذه العملية التسخين في شروط أكثر اعتدالاً منها في البسترة، مثلاً 57-68°م، ينخفض عدد الجراثيم، مثلاً في إنتاج الجبن. ويبقى كل من طعم الحليب وزمن التكدس أثناء المعالجة بالمنفحة على حالهما دون تغيير.

- البسترة Pasteurization

يعالج الحليب في درجة حرارة عالية (85°م مدة 2-3 ثانية) خلال زمن قصير في عملية ومضية (72-75°م/15-30 ثانية) في سخانات صفائحية، أو في درجة حرارة منخفضة، في عملية التسخين "الممسك"، يجري فيها التسخين عند 63-66°م مدة 30-32 دقيقة على الأقل مع التحريك ثم يبرد بعدئذ.

- المعالجة في درجات الحرارة الفائقة Ultrahigh Temperature (UHT) Treatmant (UHT)

تتضمن العملية التسخين غير المباشر بالوشائع أو الصفائح في 136-138°م مدة 5-8 ثانية، أو التسخين المباشر بالحقن بالبخار الحي في 140-145°م مدة 2-4 ثانية تتبعه التعبئة المعقمة.

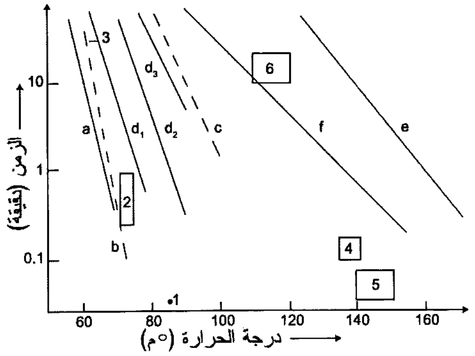
ولمنع تخفيف الحليب أو ازدياد تركيزه ينبغي التحكم في مقدار البخار المحقون كي يعادل تماماً مقدار الماء المفصول أثناء التمدد تحت الفراغ.

- المعالجة الحرارية لتدمير الجراثيم Bactotherm Process

هي توليف بين التعقيم بالتنبيذ في 65-70°م والتسخين UHT للثفالة المنفصلة (2-3% من الحليب) يتبعها إعادة المزج. وبما أن كمية الحليب الكلية لا تسخن في هذه العملية، يتحسن طعم الحليب، وتبلغ قابلية التخزين نحو 8-10 أيام.

- التعقيم Sterilization

يسخن الحليب في العبوات المعدة للبيع في الموصدات في 107-115°م مدة 20-40 دقيقة، أو 120-130°م/8-12 دقيقة.



الشكل 15.10: تسخين الحليب: *1-3* بسترة: *1* معالجة حرارية عالية، *2* معالجة حرارية لفترة قصيرة و*3* لفترة طويلة، *4* و*5* معالجة UHT: *4* غير مباشرة و*5* مباشرة، *6* تعقيم. *a*: قتل الجراثيم الممرضة (المتفطرة السلية كعضوية واسمة). *b/c* تعطيل الفسفتاز الحمضية/القلوية، d_1، d_2، d_3 تمسخ (5 ,40 ,100%) من بروتينات المصالة، *e*: تكدس الكازئين حرارياً، *f*: بدء اسمرار الحليب.

4.3.1.10 التجنيس Homogenization

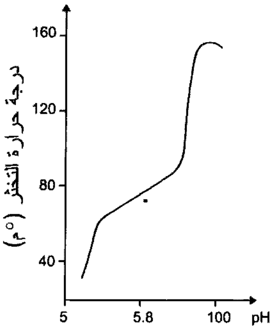
تجرى عملية التجنيس هذه لتثبيت الحليب المستحلب بخفض حجم كريات الدسم. يتحقق ذلك بالتجنيس في الضغط العالي (حتـــى 35 ميغاباسكال، 50-75°م). يتكون الجانس تحت الضغط، من حيث المبدأ، من مطحنة ضغط عال تضغط المنتج عبر صمام التجنيس، فينخفض حجم كريات الدسم إلى قطر <1 ميكرومتر بقوى التدويم والتكهّف والقص، مما ينتج عنه زيادة نحو 10 أضعاف في مساحة السطح. تتكون أغشية كريات الدسم المصغرة بقَبط بروتينات المصالة والكازئينات.

5.3.1.10 التفاعلات أثناء التسخين Reactions During Heating

تؤثر المعالجة الحرارية في العديد من مكونات الحليب، ويشار هنا على وجه الخصوص إلى أن الكازئين لا يعد من البروتينات التـــي تتخثر حرارياً، فهو لا يتخثر إلا بالتسخين إلى درجات شديدة الارتفاع (راجع الشكل 15.10). يؤدي التسخين في

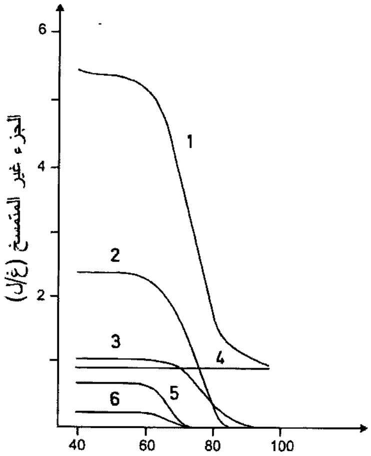
120°م طيلة 5 ساعات إلى نزع الفسفات من كازئينات الصوديوم أو الكالسيوم في المحلول بنسبة (100% و85% بالترتيب) ويحرر نحو 15% من النتروجين على شكل قطع منخفضة الوزن الجزيئي.

لكن درجة الحرارة والـــ pH يؤثران بشدة في ترابط الكازئين ويغيران في بنيته المذيلية، راجع الفقرتين (قارن 2.1.2.1.10 و3.1.2.1.10). ويعد اعتماد التخثر الحراري للحليب المقشود الذي يعتمد على pH مثالاً على هذا التغير؛ إذ تنخفض درجة حرارة التخثر مع تناقص pH (الشكل 16.10)، ولتركيز الملح تأثيره في هذا الشأن، فمثلاً يتناقص الثبات الحراري للحليب مع ازدياد محتوى الحليب من الكالسيوم الحر.



الشكل 16.10: التخثر الحراري للحليب المقشود

من المفترض أن تؤدي جميع عمليات البسترة إلى قتل الجراثيم الممرضة في الحليب. ويستخدم تعطيل الفسفتاز القلوية في تعيين فعالية البسترة. وتبدأ بروتينات المصالة بالتمسّخ في درجات الحرارة العالية أو مع التسخين الطويل الأمد، ويتفق هذا مع التعطيل الكامل للفسفتاز الحمضية. تتوقف بروتينات المصالة المتمسخة، ضمن مجال pH نقاط كهربائيتها المتساوية، عن أن تصبح ذوابة وتتخثر سوية مع الكازئين نتيجة الاحمضاض أو بتأثير الكيموسين في الحليب. ولهذا الترسب المشترك لبروتينات الحليب أهميته في بعض عمليات معالجة الحليب (كما في إنتاج جبنة البيضاء الطرية: الجبنة الناعمة). يوضح (الشكل 17.10) الثبات الحراري لبروتينات المصالة.



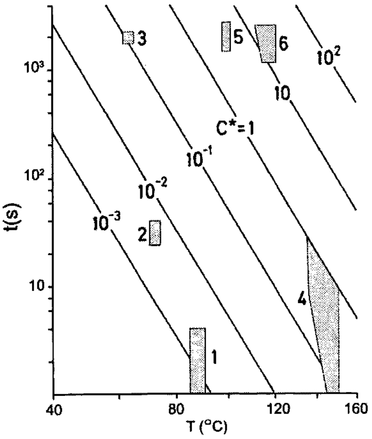
الشكل 17.10: تمسخ بروتينات المصالة بالتسخين في درجات حرارة مختلفة مدة 30 دقيقة. *1* بروتين المصالة الكلي، *2* β-لاكتوغلوبولين، - α3لاكتالبومين، *4* ببتون البروتيوز، *5* غلوبولين مناعي، *6* ألبومين المصل.

تؤدي المعالجة الحرارية للحليب إلى تفعيل مجموعات الثيول، مثلاً يحدث تفاعل تبادل ثيول - ثنائي سلفيد بين κ-كازئين وβ-لاكتوغلوبولين، مما يؤدي إلى خفض حساسية الـــ κ-كازئين إلى الكيموسين، الأمر الذي ينشأ عنه إعاقة قوية في تخثر الحليب المسخن بالمنفحة.

ومن التغيرات الأخرى التـــي تطرأ عند تسخين الحليب:

- ترسب فسفات الكالسيوم على مذيلات الكازئين.
- حدوث تفاعلات *Maillard* بين اللاكتوز ومجموعة الأمينو (مثلاً الليزين) التـــي تتسبب في عملية بسترة تقليدية اسمرار الحليب وتشكل هدروكسي متيل فوفورال (HMF).
- تتشكل كل من δ-لاكتون ومتيل كيتون من الغليسيريدات المؤسترة بهدروكسي أو كيتو الحموض الدسمة.
- تدرك كل من الفيتامينات، B_1 وB_6 وB_{12} وحمض الفوليك وفيتامين C إلى جانب احتمال فقد نحو 10-30% من إنتاج الحليب بطريقة UHT. وتؤدي البسترة إلى تدمير نحو 50% من الفيتامينات B_1 وB_6 وحمض الفوليك ونحو 100% من فيتامين C وB_{12}.
- تغيرات تطرأ على أغشية كريات الدسم في الحليب، الأمر الذي يؤثر في خاصية الكريات لفصل القشدة.

أظهرت الدراسات المفصلة أنه يمكن حساب سرعات العديد من التفاعلات التـــي تحدث إبّان تسخين الحليب، مثلاً تدرك الليسين والثيامين وتشكل HMF والاسمرار اللاإنزيمي، خلال مجال مدى من درجة الحرارة - زمن (بما فيه التخزين المديد)، وذلك بتطبيق قانون السرعة من المرتبة الثانية. وبفرض أن طاقة التنشيط تساوي وسطياً E_a = 102 kJ/mole، فقد عرف «تأثير كيميائي» C* = 1 يعطي للبيانـــي المرسوم بين log t وT^{-1} شكل خط مستقيم، والذي يمكن منه التوصل إلى أن الفقد في الثيامين يساوي نحو 0.8 ملغ/ل (الشكل 18.10). تمثل الخطوط الأخرى في الشكل 18.10 المذكور المعالجة الحرارية والتفاعلات الكيميائية مرفوعة إلى قوة تساوي العشرة (... $C^* = 10^{-1}, 10^{-2}$ ... أو $10^1, 10^2$ ...). لا تصبح الأصبغة المتشكلة في تفاعل الاسمرار ظاهرة للعيان إلا في المجال C* = 10.



الشكل 18.10: التفاعلات الكيميائية في الحليب المعالج بالحرارة (المفعول الكيميائي C* = 1، فقد نحو 3% من الثيانين ونحو 0.7% من الليزين وتشكل نحو 0.8 ملغ/ل من HMF)، المعالجة الحرارية التـــي تستخدم عادة: *1* حرارة عالية، *2* تسخين قصير الأمد، *3* تسخين طويل الأمد، *4* معالجة UHT، *5* غليان، *6* تعقيم (بحسب *Kessler*، 1983). MHF: هيدروكسي متيل فورفورال.

وقد أمكن أيضاً تعيين تردي جودة أصناف أخرى من الأطعمة ممثلة بتدركها تغذوياً، وتغيرات اللون وظهور النكهة غير المرغوبة بتطبيق نموذج رياضي ملائم.

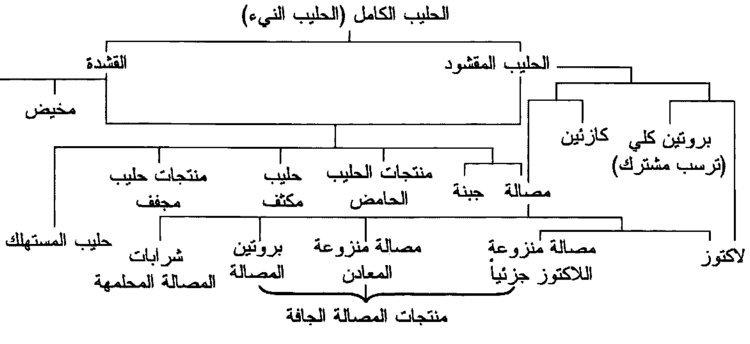
يتبع في أكثر الحالات فقد الجودة قانون سرعة من المرتبة صفر أو المرتبة الأولى. وتسمح معرفة ثابت السرعة بالتنبؤ لمدى التفاعل لأي أمد كان.

يتبع تأثير درجة الحرارة في سرعة التفاعل معادلة *Arrhenius* الشهيرة (قارن 4.5.2). وهكذا يمكن بدراسة التفاعل وقياس ثوابت السرعة في اثنتين من درجات الحرارة العالية أو ثلاث، استقراء البيانـــي المستقيم الناتج إلى درجات حرارة أدنـــى وتعيين سرعة التفاعل في درجة الحرارة الأدنـــى المطلوبة. وتسمح هذه المعطيات بالتنبؤ بمدة التخزين، وذلك عندما لا تؤدي درجة الحرارة إلى تغير في الخواص الفيزيائية والكيميائية لمكونات الغذاء. فمثلاً مع ارتفاع درجة الحرارة ينتقل الدهن الجامد إلى الحالة السائلة، وربما كانت المتفاعلات قابلة للحركة في السائل الدهنـــي ولكن ليس في الطور الصلب. وهكذا يعطي التقدير مدة تخزين، أقصر مما هو في الواقع، في درجة الحرارة الأدنـــى.

4.1.10 أنواع الحليب Types of Milk

يستهلك الحليب بالأشكال التالية:

- حليب سائل نـــيء (حليب عالي الجودة) وعليه أن يلبـــي المتطلبات الصحية الصارمة.
- حليب كامل: معالج حرارياً ويحتوي 3% على الأقل من الدسم (الدهن). يمكن أن يكون حليباً كاملاً معيارياً عدل محتواه من الدسم إلى حد مقرر مسبقاً، يجب أن تكون فيه نسبة الدسم 3.5% على الأقل.
- حليب منخفض الدسم: يعالج حرارياً وتفصل عنه القشدة، يبلغ محتواه من الدسم نحو 1.5-2%.
- حليب مقشود: معالج حرارياً محتواه من الدسم دون 0.3%.
- حليب معاد التكوين: يشيع هذا النوع من الحليب في المناطق التـــي لا تنتج الحليب (أكثر المدن اليابانية). ويقوم إنتاج هذا النوع من الحليب على استحلاب دسم الزبدة السائلة في معلق من مسحوق الحليب المقشود في 45°م. تخضع «القشدة» ذات المحتوى من الدسم 30%-20% إلى عملية تجنيس من مرحلتين (20 و5 ميغاباسكال و55-60°م)، ثم تخفف بمعلق الحليب المقشود.
- الحليب المعبأ هو أرخص ثمناً نظراً لأن دسم الزبدة يستبدل بدسم نباتـــي.
- الحليب المقوَّى هو خليط من الحليب الطازج الغنـــي بالدسم والحليب المقشود المعاد التكوين، المضاف إليه مواد صلبة غير دسمة، وتؤدي إضافة الماء إلى خفض تركيز المواد الدسمة وكذلك المواد الصلبة غير الدسمة.



الشكل 19.10: عرض ترسيمي لمنتجات الحليب

2.10 منتجات الحليب ومشتقاته Dairy Products

يوضح الشكل 19.10 ترسيمياً معالجة الحليب.

1.2.10 منتجات الحليب المخمّر Fermented Milk Products

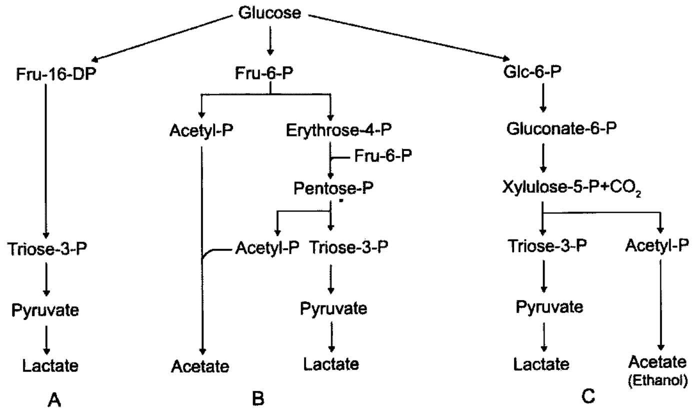
تتصف منتجات الحليب الحامض جميعاً بأنها أخضعت للتخمر الذي يتضمن إلى جانب جراثيم حمض اللبن مكروبات أخرى، مثلاً الخمائر. ويعد إلى جانب جراثيم حمض اللبن كل من *الملبنات والمكورة اللبنية والنستقية والملسة*. وقد عرضت أهم الأنواع في (الجدول 25.10).

الجدول 25.10: جراثيم حمض اللبن

الجراثيم	L-حمض اللبن[a] (%)	ملاحظات
Lactobacillus bulgaricus	4-0.6	أليف للحرارة
L. lactis	0	مخمر متماثل homofermentative
L. leichmanii		D-، L- أو
L. delbrueckii		D,-L-حمض اللبن
L. helveticus	70	
L. jugurti		
L. acidophilus	60	
L. casei subsp. casei		أليف الحرارة المعتدلة،
L. casei subsp. alactosus		مُخمر متماثل،
L. casei subsp. pseudo plantarum		D-، L- أو D,-L-حمض اللبن
L. casei subsp. rhamnosus		
L. casei subsp. fusiformis		
L. casei subsp.tolerans		
L. plantarum		
L. curvatus		
L. fermentum		مُخمّر متغاير،
L. cellobiosus		D,-L-حمض اللبن
L. brevii		
L. hilgardii		
L. vermiformis		
L. reuteri		
Streptococcus thermophilus	99	أليفٌ للحرارة، مُخمّر متماثل
S. faecium		مُخمّر متماثل
Lactococcus lactis subsp. lactis	92-99	أليف الحرارة المعتدلة، مُخمّر متماثل
Lactococcus lactis subsp. cremoris	99	
Leuconostoc cremoris		مُخمّر متغاير،
L. mesenteroides		D-حمض اللبن
L. dextranicum		
L. lactis		
Pediococcus acidilactici		أليفٌ للحرارة، مُخمّر متغاير،
		D,-L-حمض اللبن

[a] قيم التوجه، تعتمد نسبة L-حمض اللبن على السلالة الجرثومية وعلى شروط الزرع.

تتقدم عملية التخمر، على حسب المكروبات المعنيّة، عبر مسار التحلُّل السُّكّري المقتصر تقريباً على تشكيل حمض اللبن (التخمير المتماثل) عبر مسار فسفات البنتوز بتشكيل حمض اللبن وحمض الخل (الايتانول) وربما CO_2 (التخمر المتباين) أو عبر المسارين معاً. يبين (الشكل 20.10) مسارات الاستقلاب هذه. تمتلك الكائنات الحية التـــي تكون إجبارية التخمر المتماثل الالدولاز ثنائي فسفات – فركتوز لكن ليس نازعة الهدروجين 6-فسفات الغلوكوز ونازعة الهدروجين 6-فسفو غلوكونات، إلا أن العضويات الإجبارية التخمر المتباين تمتلك كلا النوعين من نازعات الهدروجين، لكن ليس الألدولاز. وتمتلك الكائنات الحية الاختيارية التخمر المثلي الأنواع الثلاثة من الإنزيمات، ويمكنها سلوك مساري الاستقلاب كليهما.



الشكل 20.10: استقلاب الغلوكوز بواسطة جراثيم حمض اللبن. A: تخمير متماثل، B: مسار مشقوق، C: تخمير متباين (مسار 6-فسفوغلوكونات)

وبغض النظر عن نمط التخمير، يعتمد تمايز حمض اللبن المتشكل أيضاً على الميكروبات المتضمنة. وكما هو مبين في الجدول 25.10 يتشكل النوعان من المتخايلات بكميات متفاوتة. يضم (الجدول 26.10) قائمة بمحتوى حمض اللبن الكلي وL-حمض اللبن في مختلف المنتجات المشتقة من الحليب.

الجدول 26.10: حمض اللبن الكلي وL-حمض اللبن في بعض منتجات الحليب

المنتج	حمض اللبن الكلي (%)	L-حمض اللبن[b] (%)
الحليب الحامض	0.97	88
المخيض	0.86	87
القشدة الحامضة	0.86	96
اللبن	1.08	54
الروبة	0.59	94
جبنة الطرية	0.34	92
الامينتال	0.27	76
السبرنز	1.53	58
جبنة التلست	1.27	52

[a] القيمة المتوسطة

[b] على أساس حمض اللبن الكلي

يتشكل L-حمض اللبن في الاستقلاب البشري حصراً ولا يتوفر سوى نازعة هيدروجين L-لاكتات واحدة. لذلك يؤدي مدخول كميات زائدة من D-حمض اللبن إلى فائض منه في الدم وإلى زيادة الحموضة في البول. تشير توصيات WHO لهذا

السبب إلى أن الحد المسموح به من المدخول اليومي من D-حمض اللبن هو 100 ملغ لكل كغ من وزن الجسم. وتتشكل أثناء التخمر، إلى جانب المنتجات الرئيسية الآنفة الذكر، مواد عطرية متنوعة (قارن 3.3.10) ويحدث تحلل البروتينات وتحلل الشحميات إلى حد ما، وتتشكل أثناء تحلل البروتينات الببتيدات التـــي تمتلك فعالية أفيونية[1] وخافضة للضغط وتأثيرات تحريض مناعية أو مضادة للجراثيم (قارن الأدبيات).

تصنف المنتجات، على حسب القوام، إلى المنتجات القاسية ذات القوام الهلامي والمنتجات ذات القوام الشبيه بالقشدة والمنتجات التـــي تؤخذ شراباً قابلاً للسكب. تؤثر المعالجة الحرارية المسبقة للحليب في الخواص الريولوجية للمنتجات كما هو موصوف في الفقرة 3.1.2.1.10. يمكن زيادة زمن حفظ منتجات الحليب الحامض إذا جرى إنتاجها وتعبئتها في شروط عقيمة، أو أن تنتج في الشروط الاعتيادية وتتبع بمعالجة حرارية.

1.1.2.10 الحليب الحامض Sour Milk

الحليب الحامض هو المنتج الحاصل من تخمير الحليب الذي يحدث إما بالتحميض الآنـــي الذي تسببه أنواع الجراثيم المختلفة المولدة لحمض اللبن أو بإضافة الأحياء المجهرية الأليفة الاعتدال (*Lactococcus lactis, L. cremoris, L. diacetylactis, Leuconostoc cremoris*) إلى الحليب المسخن في 20°م. ومع تقدم التخمر يتحول اللاكتوز إلى حمض اللبن الذي يخثر الكازئين عند pH 4-5. يصنع الحليب الرائب الغليظ القوام الحامض المذاق من الحليب الكامل (3.5% على الأقل من دسم الحليب) أو من الحليب المنخفض الدسم (1.5 - 1.8% دسم) أو من الحليب المقشود (على الأكثر 0.3% دسم) وذلك بالمزج عادة مع مسحوق الحليب المقشود لزيادة المحتوى من المادة الصلبة ولتحسين بنية هلامة البروتين الناتجة. يحتوي الحليب الحامض 0.5 - 0.9% من حمض اللبن. تصنع بعض البلدان أيضاً كل من حليب الأغنام والجاموس والغزال والخيول. وتنتج القشدة الحامض بطريقة مماثلة لتلك المستخدمة في صناعة الحليب المحمض باستثناء أن المادة الأولية هي القشدة المعدة للقهوة.

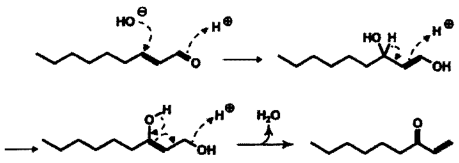
2.1.2.10 اللبن الرائب Yoghurt

يعرض (الشكل 21.10) ترسيمياً طريقة إنتاج اللبن. وتتكون مزارع اللبن من جراثيم حمض اللبن الأليفة للحرارة المتعايشة سوية (العقديات السخنة والملبنة البلغارية). يجري الحضن بعد إضافة المستنبت العامل بنسبة 1.5-3% في 42-45°م مدة ثلاث ساعات تكون pH المنتج النهائي نحو 4-4.2 ويحتوي نحو 0.7-1.1% من حمض اللبن. تعد الأطعمة الوظيفية، بما فيها اللبن، تلك التـــي جرى حضنها بعد إضافة طليعة حيوية. تعرف الطلائع الحيوية بأنها سلالات مستنبتة من جراثيم حمض اللبن التـــي عزلت من نبيت الأمعاء الدقيقة للإنسان، مثلاً أنواع معينة من الملبنات والجراثيم المشقوقة. ويفترض لدى الاستهلاك أن تصل هذه الجراثيم إلى الأمعاء الغليظة وأن تسهم في تكوين نبيت معوي أمثل.

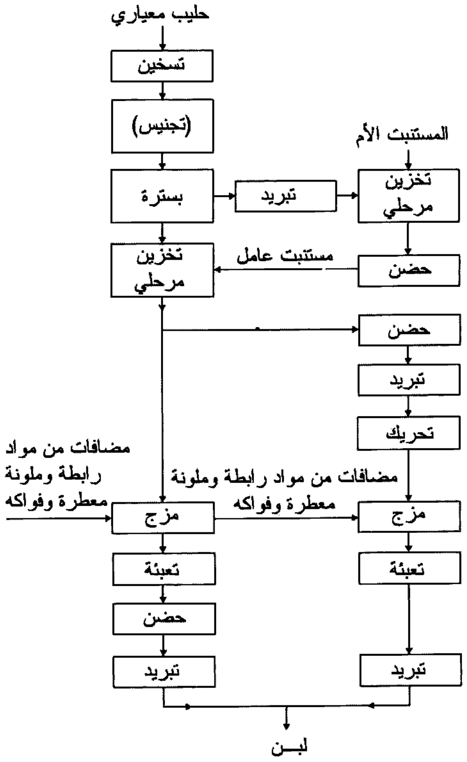
يزداد تنوع المنتجات من اللبن بإضافة الفواكه ومعاجينها إليه. وتعطي إضافة الفاكهة أو معجون الفاكهة والسكر منتجات خاصة (لبن الفواكه).

والجزء الأساسي من رائحة اللبن الخاصة مصدره المركبات الكربونيلية، وفي طليعتها الأسيت الدهيد وثنائي الأستيل. وقد اكتشف وجود المركب 1-أوكتن-3-أون إلى جانب 1-نونين-3-أون كمادتين حاملتين للرائحة، تتصفان بامتلاكهما عتبة رائحة شديدة الانخفاض (قارن 9.1.2.7.3). ويعتقد أن طليعتها هو منتج التأكسد التلقائي لحمض اللينوليك، (E)-2- نونينال (صيغته في الشكل 13.10).

[1] افيوني: محتوي على أفيون أو ممزوج به، مخدّر (المدقق العلمي).



(13.10)



الشكل 21.10: إنتاج أصناف اللبن المختلفة

3.1.2.10 الكفير والكُومِس Kefir and Kumiss

الكفير والكومس هما نوعان من المشروبات الفوارة المكربنة الكحولية. ويشتمل النبيت المجهري للكفير خميرة (المستخفيات) (وهي مسؤولة عن التخمر الكحولي) *والعصيات اللبنية والنستقة المساريقية والعقديات والكيسيات وجراثيم البيرة والخلالات*. تسبب عصيات الكفير تنامي «حبيبات الكفير» التـــي تشبه رؤوس القنّبيط عندما تكون مبللة وحبوب مائلة للسمرة عندما تكون جافة، وهي جسيمات من الحليب المتجلط مع كائنات الكفير، وتؤدي إضافتها للحليب السائل إعطاء الكفير، أما الكومس فيحضر من حليب الأفراس أو الماعز المخمر بمستنبت الكومس الإجباري النقي.

يعد كلا النوعين من المنتوجات مشروباً وطنياً في القوقاز وسهوب تركستان. يحتوي الكفير حمض اللبن بنسبة (0.5-1.0%) وكميات محسوسة من الكحول (0.5-2.0%) وثنائي أكسيد الكربون وبعض منتجات تدرك الكازئين الناتج عن فعل الخمائر الحالة للبروتين. يحتوي الكومس العادي الكحول بنسبة 1.0-3.0% وهو ينتج بطريقة مشابهة للّبن.

4.1.2.10 حليب التايت: حليب الحضن Taette Milk

التايت (Lapp's milk)* نوع من منتج الحليب الخاص التخمر من حليب البقر الحامض الذي يستهلك في السويد والنرويج

* اللابـــي: شعب يعيش في شمال اسكندنافيا وفلندا يعيش على صيد الأسماك والثدييات البحرية (المدقق العلمي).

وفنلندة. وتعزى بنيته الخيطية اللزجة إلى تشكل مواد رفيعة القوام في درجات حرارة التخمر المتدنية. تشتمل هذه العملية على المكروبات الأليفة للحرارة المتوسطة Mesophilic (المكورات اللبنية والنستقة اللبنية).

2.2.10 القشدة Cream

ينـــزع عملياً كامل الدسم من الحليب (يبقى نحو 0.03-0.06% من الدسم) في تجهيزات الفرازات المحكمة أو التلقائية التنقية أو في أجهزة يقترن فيها النوعان ثم ينظم تركيبها بعد ذلك بالمزج الراجع. تحتوي القشدة المخفوقة دسم حليب بنسبة 30% على الأقل، وتحتوي قشدة القهوة 10% وقشدة الزبدة 25-82%. تستخدم القشدة بطرائق عديدة، فإما أن تستهلك مباشرة وإما أن تستخدم لإنتاج الزبدة والمثلجات. وتعد قابلية الخفق وثبات منتجات الرغوة المخفوقة من خواص القشدة المخفوقة الضرورية. وللحصول على قشدة بأفضل المواصفات يفضل أن تكون زيادة الحجم نحو 80% على الأقل وأن يكون عمق اختراق مخروط معياري بحمل 100غ مساوياً 3 سم خلال 3 ثانية، وينبغي أن لا يحصل أي انفصال للمصل بعد 1 ساعة في 18°م.

تتراكم قطيرات الدسم أثناء الخفق على سطح فقاعات الهواء الواسعة مشكلة بذلك الزبد. ويؤدي تنامي المزيد من الفقاعات الأصغر إلى تمزيق غشاء القطيرات وتوسيع مساحة الطور الداخلي للدسم، مؤدياً بالتالي إلى توضع هلامي للصفاحات الفاصلة بين فقاعات الهواء الفردية. والقشدة الحامضة هي منتج تخمر حمض اللاكتيك المتدرج للقشدة.

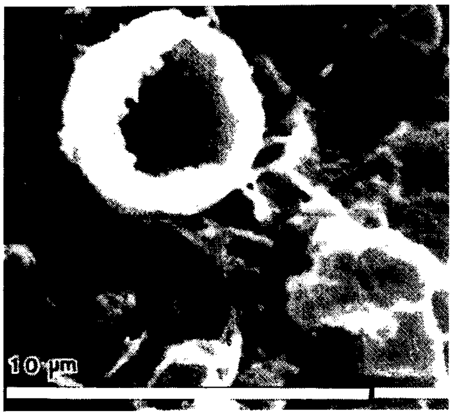
3.2.10 الزبدة Butter

الزبدة هي مستحلب ماء في زيت (مستحلب w/o) محضر من القشدة بانقلاب الطور الذي يحدث في صناعة الزبدة. وتصنف الزبدة إلى أنواع ثلاثة بحسب طريقة تصنيعها:

- زبدة من القشدة الحامضة (زبدة القشدة المستنبتة).
- زبدة من القشدة الحلوة غير الحامضة (زبدة القشدة الحلوة).
- زبدة من القشدة الحلوة التـــي تخضع للتحميض في خطوة لاحقة (زبدة حامضة).

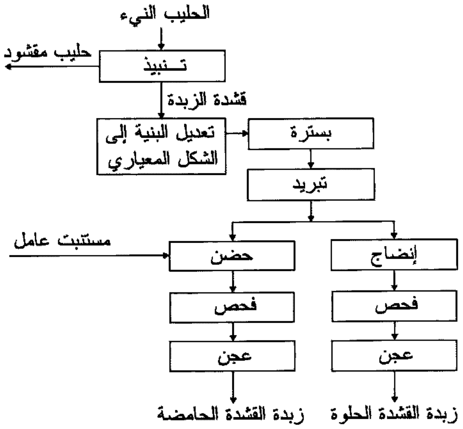
تحتوي الزبدة 81-85% من الدسم 14-16% من الماء، 0.5-4.0% من مادة صلبة خالية من الدسم 1.2% من كلوريد الصوديوم في حالة الزبدة المملحة. ويشترط أن يتفق التركيب مع المعايير القانونية. تعد الزبدة مستحلباً ذا طور مستمر من دسم الحليب السائل الذي حبست فيه حبات من الدسم المتبلور وقطيرات من الماء وفقاعات هواء. يعرض (الشكل 22.10) صورة مجهرية لزبدة مجمدة متكسرة، تظهر الطور الدسم المستمر متضمناً كريات الدسم وقطيرات الماء. يعيّن اتساق (قوام) الزبدة من نسبة السائل الحر إلى الدسم المتصلب. وتتراوح نسبة الدسم الصلب/السائل في الدرجة 24°م بين 1.0 صيفاً إلى 1.5 شتاءً، وذلك بسبب تغير محتوى دسم الحليب من الحموض الدسمة غير المشبعة بتغير فصول السنة. ويتحقق تساوي هذه النسب بإجراء خطوة أولية لتقسية القشدة في عملية إنضاج القشدة ثم عجن القشدة وخضها، مما يؤثر في مدى احتوائها الدسم داخل «حبات الدسم» المتصلبة. يظهر (الشكل 23.10) القشرة البلورية في مقطع من حبة دسم نزع منها الدسم السائل أثناء التحضير.

الشكل 22.10: صورة مجهرية للزبدة المجمدة المتكسرة. (F: كرية دسم، W: قطيرة ماء، بحسب Juriaanse و Heertje 1988)



الشكل 23.10: قشرة بلورية لحبة من الدسم كما وجدت في الزبدة الحاصلة بنـــزع محتواها من الزيت (بحسب Juriaanse و Heertje 1988)

يبين (الشكل 24.10) الخطوات الرئيسية المتضمنة في تحضير الزبدة.



الشكل 24.10: إنتاج الزبدة

1.3.2.10 فصل القشدة ومعالجتها Cream Separation and Treatment

تفصل القشدة عن الحليب الكامل بأجهزة فرز عالية الكفاءة (قارن 2.1.3.10 و2.2.10) ويتراوح محتوى القشدة بين 82-25% من دسم الحليب وذلك بحسب عملية العجن اللاحقة. تبستر القشدة بعدئذٍ في 90-110°م.

وتعد خطوتا إنضاج القشدة وتحميضها الأهم في إنتاج زبدة القشدة الحامضة. تنجز العملية في «منضج قشدة» أو في دنّ كبير (جرّة) مع مزج مناسب وتحكم في درجة الحرارة. وحالما يمتلئ الدن بالقشدة تُضاف «مزرعة بادئ» يتبعه حضن في الدرجة 8-19°م مدة 12-24 ساعة حيث تهبط الـ pH إلى 4.6-5.0 وتتكون مزرعة البادىء من مختلف سلالات جراثيم حمض اللبن (بشكل رئيسي: *Lactococus lactis subsp. lactis*، *Lactococus lactis subsp. cremoris*، *Lactococus lactis subsp. diacetylactis* و *Lactococus lactis subsp. Cremoris bv. citrovorum*). تستمر عملية الإنضاج اللاحق في 8-19°م مدة 24-12 ساعة.

ويتأثر تشكيل بلورات الدسم بالتحكم المناسب بدرجات الحرارة أثناء عملية الإنضاج، وبالتالي يمكن التأثير في اتساق الزبدة وإصلاحه. تحذف خطوة التحميض في إنتاج زبدة القشدة الحلوة. تبرد القشدة المبسترة مدة 3 ساعات تقريباً إلى 4-6°م

لتحريض تبلور الدسم في كريات الدسم. تخزن عندئذ مدة 5 ساعات في درجة حرارة تزيد 1-2°م على مجال درجات حرارة انصهار (17-19°م) الجزء المنخفض الانصهار في دسم الحليب، ويتشكل نتيجة لذلك، مزيج من TG العالي الانصهار المتبلور وTG المنخفض الانصهار السائل، الذي يتصف بسهولة الفرد والانتشار. تنضج القشدة بعدئذٍ مدة 10 ساعة في درجة حرارة 10-14°م.

2.3.2.10 المخض Churning

تقوم هذه العملية على القص الميكانيكي للقشدة التـي تمزق أغشية كريات الدسم مسهلة بذلك تلازق الكريات، إذ تتحطم القشدة مكونة حبيبات دقيقة من الزبدة. ويؤدي المخض المديد إلى نشوء طور مستمر من الدسم ويستحب كذلك تنامي الرغوة لأن فقاعات الهواء الدقيقة تجذب، بمساحة سطحها الواسعة، بعض مواد الغشاء. تنتقل بعض الشحميات الفسفورية من الغشاء إلى الطور المائي، فينفصل مخيض اللبن، وهو سائل عكر حليبـي، في البدء (ما يلبث أن ينـزح بعدئذٍ)، تتبعه كريات الزبدة بقطر يساوي نحو 2 ملم. ما تزال هذه الكريات تحتوي ما نسبته 30% من الطور المائي، تنخفض بالمخض إلى 15-19%، مع الاحتفاظ بقطيرات الماء في توزعها الدقيق (بقطر 10 µm أو أقل) في الطور الدسم.

يجري المخض عادة في أوعية من الفولاذ غير القابل للصدأ مختلفة الأشكال تدور بشكل غير متناسق، وثمة مخاضات مستمرة التشغيل تستخدم أيضاً مع القشدة ذات المحتوى من الدسم 32-38% (زبدة القشدة الحامضة) أو 40-50% (زبدة القشدة الحلوة). تنقسم الآلة إلى حجيرات المخض والفصل والعجن. ففي حجيرة المخض تتسبب موجة صدم دوارة في تشكيل كريات الزبدة، وتقسم حجيرة الفصل إلى جزأين، تعرض الزبدة في إحداها إلى مزيد من المخض في البدء ينتج عنه تشكيل حبيبات من الزبدة أكبر قطراً، يعقب ذلك فصل المخيض ثم تغسل الزبدة عند اللزوم. تتكون حجيرة العجن المبردة من لوالب ناقلة وعناصر عجن من أجل معالجة الزبدة. تُشغل كلتا الحجيرتين في العجان تحت الفراغ لخفض محتوى الزبدة من الهواء دون 1%. يعدل المحتوى النهائي من الملح والماء في الزبدة بطريقة التحصيص.

يتحقق تحويل الطور في طريقة *Alfa* المستمرة في مبرد من النمط اللولبـي باستخدام القشدة 82% المسبقة البسترة (90%) بالتبريد المتكرر إلى 8-13°م مع بقاء الطور المائي بدون فصل.

أما في طريقة *Booser* وطريقة *Nizo* فيمكن لاحقاً تحميض الزبدة المشتقة من الزبدة الحلوة. ولكلتا الطريقتين أهمية اقتصادية لأنهما تُنتجان مزيداً من الزبدة الحامضة العطرية والمخيض الحلو الذي يعد منتجاً جانبياً أكثر فائدة من المخيض الحامض.

يضمّن في طريقة *Booser* نحو 3-4% من مزرعة البادىء إلى حبيبات الزبدة (المحتوى من الماء 13.5-14.5%) التـي يحصل عليها من الزبدة الحلوة.

يحصل على حمض اللبن ومركزات النكهات بعمليات تخمير منفصلة أثناء الخطوة الأولى في طريقة *Nizo*. ثم تمزج في خطوة ثانية وتضمّن في حبيبات الزبدة من القشدة الحلوة.

تُنتج الجراثيم *الملبنة* *Lactobacillus helveticas* المستنبتة على المصالة، حمض اللبن، الذي يُفصل بعد ذلك بالترشيح الفائق ويركز تحت الفراغ حتـى 18%. أما المنكهات فيحصل عليها بتنمية مزارع البادىء والجراثيم الملبنة على الحليب المقشود الذي يحتوي نحو 16% من المادة الجافة.

3.3.2.10 التغليف Packaging

بعد تحضير الزبدة تقطع آلياً إلى قوالب متوازية المستطيلات وتلف بورق مشمع أو كتيم للدهن أو بصحائف معدنية رقيقة

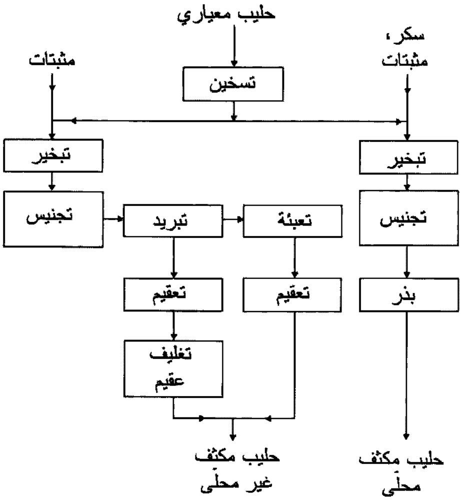
من الألمنيوم (مبطنة من الداخل بالبولي اتيلين).

4.3.2.10 المنتجات المشتقة من الزبدة Products Derived from Butter

- تتكون الزبدة المميعة من نحو 99.3% من دسم الحليب، وقد نزع الطور المائي إما بإبانة الزبدة المميعة أو بالتبخير.
- دسم الزبدة المجزّأة تفصل الزبدة بالتبلور التجزيئي إلى أجزاء عالية التميع وأخرى منخفضة التميع، وتستخدم في أغراض مختلفة (مثلاً في تحسين الاتساق في كل من القشدة المخفوقة والزبدة).
- الأنواع القابلة للمدّ مع الزيوت النباتية «الزبدين».

4.2.10 الحليب المكثف Condensed Milk

يحضر الحليب المكثف من الحلب بنـــزع الماء جزئياً وإضافة سكر القصب عند اللزوم (الحليب المكثف المحلّى). يستخدم هذا النوع من الحليب مخففاً بالماء أو بدون تخفيف. يتوفر الحليب المكثف غير المحلى بمحتوى دسم 7.5% أو 10%، وقد تصل هذه النسبة في بعض البلدان إلى 15%، أما المحتوى من المادة الصلبة فيصل حتـــى 25-33%.



الشكل 25.10: إنتاج الحليب المكثف

تبدأ عملية الإنتاج (الشكل 25.10) بحليب يحتوي دسماً حسب الرغبة، فيسخن الحليب في البدء إلى 120°م مدة 3 دقائق لفصل ألبومين (albumin) عنه وتدمير الجراثيم وخفض خطورة الثخانة المتأخرة. يعقب ذلك تبخير المنتج في مبخرات مستمرة تحت الفراغ في 40 إلى 60°م، وبالمقانة بالتدوير المستعمل سابقاً تُستخدم الآن المبخرات ذات الصفائح المسطحة أو مبخرات الأغشية (فلم)، وتتكون من عدة وحدات (تصل حتـــى سبع مراحل) متصلة على التسلسل، تسخن كل وحدة منها بالبخار الآتـــي من المرحلة السابقة. تتناقص كل من درجة الحرارة والضغط من مرحلة إلى أخرى، ويتحقق استخدام أمثل للطاقة بالانضغاط الحراري أو الميكانيكي للبخار. يمنع انفصال الدسم بالتجنيس في 40-60°م (12.5-25 ميغاباسكال) يجانس الحليب المبخر الناتج ذي المحتوى 24-31% من المادة الصلبة، ثم يسكب في علب من صفيح ذات بطانة معدنية بيضاء ويعقم في موصدة في درجة حرارة 115-120°م مدة 20 دقيقة. ويستخدم التعقيم بالجريان المستمر المتبوع بالتغليف العقيم. يضمّن الحليب المكثف كلاً من كربونات الصوديوم الحامضية والفسفات ثنائية الصوديوم والسترات الثلاثية الصوديوم لمنع التخثر أثناء المعالجة. وتمتلك هذه المضافات تأثيراً ذا وجهين: تصحيح pH وتعديل تركيز أيون الكالسيوم الحر Ca^{+2}، وكلاهما يهدف إلى منع تكدس

الكازئين (قارن الشكل 3.10). يحكم القانون مقدار هذه المضافات لتكون في المجال 0.2-0.8 غ/ل.

أما في إنتاج الحليب المكثف المحلّى، فيضاف سكر القصب بتركيز 40-50% من وزن المنتج النهائي وذلك بعد خطوة تسخين مسبق (تسخين وجيز في 110-130°م)، وتحذف خطوتا التجنيس والتعقيم. ويبرد الحليب المكثف بسرعة، لتفادي التحبب الذي يسببه تبلور اللاكتوز - يحدث تجاوز حدود ذوبانية اللاكتوز بعد إضافة سكر القصب - يبرد الحليب المكثف بسرعة ثم يبذر بمسحوق هدرات α-لاكتوز، وتهدف هذه العملية إلى ضمان أن يكون حجم بلورة اللاكتوز 10 μm أو أقل.

تشمل المميزات الحرجة لجودة الحليب المكثف كلاً من درجة التأذي بالحرارة (تدرك الليزين)، ومنع الانفصال أثناء فترة التخزين وغياب الحبيبات الخشنة من اللاكتوز المتبلور وكذلك اللون والمذاق. وهذه المعايير إلى جانب تأثرها بالتدابير العملية (المعالجة الحرارية أثناء التبخير والتعقيم والاختيار المناسب لدرجة الحرارة والضغط عند التجنيس) تتأثر بمصدر الحليب (حسب العليقة) ومقدرة المنتج على الحفاظ على الشروط الصحية.

5.2.10 منتجات الحليب الجفيفة (المنزوعة الماء) Dehydrated Milk Products

يستخدم مسحوق الحليب المقشود ومسحوق الحليب الكلي إما في إعادة تركيب الحليب في البلدان التـــي تفتقر بسبب الشروط المناخية إلى مزارع تربية ماشية الحليب، أو في إنتاج مركبات متوسطة من أجل مزيد من المعالجة لإنتاج حليب الأطفال الرضع وشوكولا الحليب وغيرها. تعتمد جودة هذه المنتجات الآنية على قابلية التحمل وقدرتها على إعادة الانحلال (باردة وساخنة)، والمذاق، وخواصها الميكروبيولوجية والمحافظة على المكونات الأساسية (البروتينات والفيتامينات) أثناء الإنتاج.

ويعد التجفيف بالرذاذ العملية الرئيسية المستعملة، إلى جانب التجفيف بالمجففات الأسطوانية (تحت الفراغ أو بدونه) والتجفيف بالوسادة المائعة (إرغاء بغاز خامل مثل N_2 أو CO_2) اللذين يستخدمان لأغراض خاصة. أما التجفيف بالتجميد (التجفيد) فليس له ما يميزه عن التجفيف بالرذاذ الأقل تكلفة، ولا يستخدم إلا مع منتجات خاصة. أما باستخدام منظومات المبخرات الفلمية، فيركز الحليب بادئ ذي بدء إلى محتوى من المواد الصلبة 30-55%.

وفي التجفيف بالمجففات الأسطوانية يطبق السائل (يحتوي 30-40% من المادة الصلبة) شكل طبقة رقيقة على أسطوانة تجفيف ساخنة (100-130°م) وبعد زمن إقامة محدد (دوران 2-3 ثانية) يزال بسكين كاشطة. وتتعدد طرائق تطبيق الفيلم السائل ويكون المنتج في التجفيف بالأسطوانة بشكل جسيمات كبيرة نسبياً. ويكون التعرض الحراري (درجة الحرارة، الزمن) أعلى منه في التجفيف بالرذاذ، لذلك فهو المفضل، وتكون الذوبانية محدودة بسبب تمسخ بروتينات المصالة، ويتصف المنتج بالاسمرار الواضح بسبب تفاعل *Maillard*.

أما في التجفيف بالرذاذ، فتبعثر ركازة الحليب (محتواها من المواد الصلبة 30-55%) بشكل ناعم في برج الرذاذ بالتذرير النابذ أو بالتذرير من فوهات دقيقة بتيار من الهواء باتجاه سير المنتج أو بالتيار المعاكس وتجفف بتيار من الهواء الساخن باتجاه سير المنتج أو بالتيار المعاكس (150-220°م). ينخفض محتوى الماء إلى 6-7% خلال 0.5-1 ثانية، ويتحقق مزيد من الانخفاض إلى 3-4% بعد التجفيف اللاحق في وسادة — مائع مهتزة بالهواء الساخن (130-140°م).

تتكون الجسيمات التـــي قطرها ضمن المجال 5-100 ميكرومتر من كتلة مستمرة من اللاكتوز العديم الشكل ومكونات منخفضة الوزن الجزيئي أخرى تشتمل على كريات الدسم، ومذيلات الكازئين وبروتينات المصالة وعادة الفجوات. وعندما يمتص المسحوق الماء، يتبلور اللاكتوز عند $a_w > 0.4$، مسبباً التكوّم. لا ترتفع عادة درجة الحرارة أثناء التجفيف فوق 70°م، لذلك لا يتمسخ بروتين المصالة ويبقى ذواباً. ويبقى العديد من الأنزيمات فعالاً. وتنشأ مشاكل التخزين من تفاعل *Maillard*

ومن أكسدة الدسم، وذلك مع المساحيق الحاوية دسماً. ويمكن لمنتجات التجفيف الرغوي أن تكون بمواصفات ممتازة (من حيث الرائحة والذوبانية).

تصنع منتجات أخرى من الحليب إلى جانب الحليب الكامل ومسحوق الحليب المقشود، بطرائق مماثلة. وتشمل هذه المنتجات مسحوق الحليب الجفيف المضاف إليه الملت (الشعير النابت) وأنواع القشدة المجففة بالرذاذ أو بالمجففات الدوارة، التـي تحتوي نسبة من الدسم تبلغ 42% على الأقل من مادهّا الصلبة وعلى رطوبة تبلغ في أقصاها نسبة 4% ومسحوق القشدة والزبدة ذات المحتوى من الدسم بنسبة 70-80 من دسم الحليب. يستخدم المخيض الجفيف والحليب المحمض بحمض اللبن غذاءً للأطفال.

إن مواءمة التركيبة بين منتج حليب الأطفال الرضع وحليب الأم ليس أمراً مستحيلاً، إذ يمكن تحقيق ذلك مثلاً بإضافة بروتينات المصالة والسكر، والمصالة أو اللاكتوز، والزيت النباتـي والفيتامينات والعناصر النـزرة، وبخفض المعادن، مثلاً بإزاحة النسبة Na/K.

يبين (الجدول 27.20) تركيب بعض منتجات الحليب الجفيفة.

الجدول 27.20: تركيب بعض منتجات الحليب المجففة (%)

	1	2	3	4
ماء	2.7	3	4.6	3.3
بروتين	26.5	38.2	13	91.4
دسم	27.4	0.9	1.1	0.9
لاكتوز	37.7	49.6	73	0.2
معادن	5.7	8.2	8.2	4.1

1: مسحوق حليب كامل، 2: مسحوق حليب مقشود،
3: مسحوق مصالة، 4: كازئينات

6.2.10 مبيضات القهوة Coffee Whitener

تتوفر مبيضات القهوة إما على شكل منتجات سائلة، أو على الأغلب على شكل مجفف للاستعمال الفوري. وهي تشبه في استخدامها قشدة القهوة أو الحليب المكثف. يبين (الجدول 28.10) صيغة نموذجية لهذا النوع. وعلى عكس منتجات الحليب، يستخدم الدسم النباتـي في إنتاج مبيضات القهوة. ويكون عادة مكوّن البروتين فيها من الكازئين. ولعل الخطوات الأهم في عملية الإنتاج هي الاستحلاب المسبق للمكونات في درجة حرارة تصل إلى 90°م والتجنيس بالضغط العالي (قارن 4.3.1.10) والتجفيف بالرذاذ و"الآنيّة" (قارن 5.2.10).

الجدول 28.10: تركيبة مبيض قهوة نموذجي

المكون	المقدار (%)
قطر غلوكوز	52.6
دسم	30.0
كازئينات الصوديوم	12.0
ماء	3.15
مواد استحلاب	1.6
فوسفات البوتاسيوم الحامضية	0.6
كارّاجينان	0.05
مواد ملونة وعطرة	

7.2.10 المثلجات (الآيس كريم) Ice Cream

المثلجات هي كتلة مجمدة يمكن أن تحتوي الحليب الكامل أو منتجات الحليب المقشود أو القشدة أو الزبدة والسكر والزيت النباتـي ومنتجات البيض والفواكه ومكوناها والقهوة والكاكاو والمركبات العطرية وملونات الطعام المسموح بها. ونقدم فيما يلي تركيبة لمثلج نمطي: 10% دسم الحليب، و11% جوامد حليب خالية من الدسم، و14% سكر القصب، و2% جوامد قطر الغلوكوز، و0.3% مواد استحلاب، و0.3% مادة مغلظة و62% ماء. وتستخدم المغلظات المكونة أساساً من عديدات السكريد (قارن الجدول 15.4) لزيادة اللزوجة، والمواد المستحلبة لإزالة ثبات كريات الدسم وجعلها تميل إلى تفضيل التكدس أثناء عملية التجميد.

تقوم عملية إنتاج المثلجات على إخضاع مزيج المكونات إلى بسترة وجيزة في درجة حرارة عالية (80-85°م، لمدة 20-30 ثا) ثم إلى تجنيس في ضغط عال (150-200 بار) والتبريد إلى نحو 5°م. يخلط المزيج عندئذ بالهواء (60-100%) بينما يجمّد في درجات حرارة تنخفض إلى –10°م ثم يتصلب، والمجمدات المستخدمة من النوع المستمر التشغيل مزود بمواد تبريد تتبخر في –30°م إلى –40°م، والعملية محكومة بحيث تكون درجة حرارة لب المنتج المثلج نحو –18°م.

تتألف عناصر بنية المثلجات من بلورات الجليد (~50 µm) وفقاعات الهواء (60-150 ميكرومتر) وكريات الدهن (أصغر من 2/ ميكرومتر) وكداسات من كريات الدهن (5-10 ميكرومتر). ويكون أغلب الدسم مرتبطاً بفقاعات الهواء التـي تتصف بأن لها مهمة من ثلاثة أوجه: إنقاص القيمة التغذوية، وتطرية المنتج، ومنع الإحساس بالبرودة القوية أثناء التناول.

8.2.10 الجبن Cheese

يحضر الجبن من الحليب المروب بإزالة المصالة وإنضاج الروب بوجود نبيت مجهري خاص (الجدول 29.10). يمكن تصنيف الكم الهائل من أنواع الجبن المنتشر في أرجاء المعمورة (نحو 2000 نوع) وذلك على حسب العديد من المعايير، مثلاً:

- الحليب المستعمل في صناعته (بقر أو ماعز أو غنم).
- تشكيل الروب (باستخدام الحموض، أو مستخلص المنفحة، أو مزيج من الاثنين).
- المنسوج أو (القوام) أو المحتوى من الماء (%) في الجبن الخال من الدسم. وطبقاً للمعيار الأخير، تكون أكثر مجموعات الجبن أهمية (محتوى الماء %) هي:

  زائدة القساوة: < 51%

  قاسية: 49-56%

  متوسطة القساوة: 54-63%

  متوسطة الصلابة: 61-69%

  طرية: > 67%

- محتوى الدهن (% مادة جافة) وعلى حسب هذا المعيار لدينا الأصناف المهمة التالية:

  جبن مضاعف القشدة (دسم 60-85%).

  جبن قشدة (≤ 50%).

  جبن كامل الدسم (≤ 45%).

  جبن دسم (≤ 40%).

  جبن متوسط الدسم (≤20%).

جبن مقشود (القيمة الأعظيمة 10).

وتتميز ضمن كل مجموعة أنواع فردية من الجبن على حسب الرائحة، ويبين (الجدول 30.10) بعض الأصناف المنتقاة من أنواع الجبن الأكثر شهرة. يقوم تصنيع الجبن في أساسه على تشكيل الروب والنضج (الشكل 26.10).

الجدول 29.10: خواص البنيت المجهري لبعض أنواع الجبن.

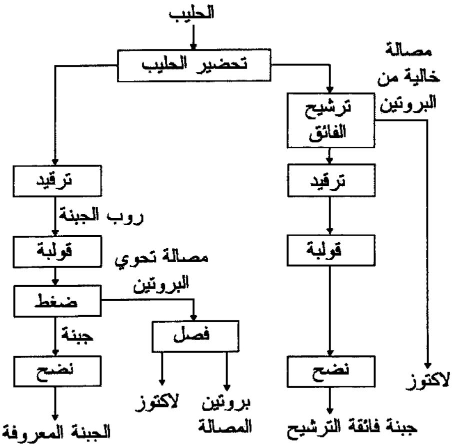
نوع الجبن	المزرعة المبديء	الأنواع الأخرى
Parmigiano-Reggiano	*Streptococcus thermophilus*	
	Lactobacillus helveticus	
	L. bulgaricus	
Emmental	*Lactococcus lactis subsp. lactis*	*Propionibacterium freudenreichii*
	Lactococcus lactis subsp. cremoris	*P. freudenreichii subsp. shermanii*
	S. thermophilus	
	Lactobacillus helveticus	
	L. bulgaricus	
Cheddar	*Lactococcus lactis subsp. cremoris*	لا يوجد
	(Lactococcus lactis subsp. lactis)	
Roquefort	*Lactococcus lactis subsp. lactis*	*Penicillium roqueforti*
	Lactococcus lactis subsp. cremoris	
	Lactococcus lactis subsp. diacetylactis	
	Leuconostoc cremoris	
Limburger	*Lactococcus lactis subsp. lactis*	*Brevibacterium linens*
	Lactococcus lactis subsp. cremoris	*Micrococcus spp.*
		Yeasts
Edamer, Gouda	*Lactococcus lactis subsp. lactis*	*Brevibacterium linens*
	Lactococcus lactis subsp. cremoris	*Micrococcus spp.*
	Lactococcus lactis subsp. diacetylactis	*Yeasts*
	Leuconostoc cremoris	
Camembert, Brie	*Lactococcus lactis*	*Penicillium camemberti*
	Lactococcus lactis subsp. cremoris	*P. caseicolum*
	Lactococcus lactis subsp. diacetylactis	*Brevibacterium linens*
		Micrococcus spp. Yeasts

1.8.2.10 تشكيل الروب Curd Formation

يعدل محتوى الحليب من الدسم إلى مستوى مرغوب، ويعدل كذلك، عند الحاجة، المحتوى من البروتين. تشتمل المضافات على أملاح الكالسيوم بهدف تحسين كل من تخثر البروتين ومنسوج الجبن، وعلى النترات لتثبيط النبيت المجهري اللاهوائي المكون للأبواغ والأصبغة الملونة. يمزج الحليب المحضر النـــيء أو المبستر في دنّ مع مزرعة البادىء في 18-50°م (قارن الجدول 29.10، مثل جراثيم حمض اللبن أو البريبونيك والفطور *Penicillium camemberti*، *P. candidum*، *P. roqueforti*، والمزارع ذات اللطاخات الحمراء أو الصفراء مثل *Bacterium linens* مع مكورات والخمائر. يتخثر الحليب معطياً كتلة شبه صلبة طرية، هي الروب، وذلك بعد تخمر حمض اللبن (جبنة الحليب الحامض، pH 4.9-4.6)، أو بإضافة المنفحة (جبنة الحليب الحلو pH 6.6-6.3)، أو بتوليفة أخرى، أكثرها شيوعاً استعمال مزيج من المنفحة والحمض. يقطع الهلام البروتينـــي الناتج إلى مكعبات

أثناء تسخينه ثم يحرك بلطف. تصفى المصالة ويخضع الروب الحاوي البروتين إلى عملية اكتناز (تساحب). ويزداد الاكتناز شدة بازدياد التأثير الميكانيكي ودرجة الحرارة المطبقة. تتعين خواص الروب بـــ pH ومزرعة البادئ والعملية المستخدمة. وعندما يتحقق قوام الروب المطلوب تفصل المصالة عن الروب إما بتصفيته عن المصالة أو بفصل الروب بالضغط بالتزامن مع قولبته.

تهدف طرائق تحضير الجبن الحديثة إلى اشتمال الروب على بروتينات المصالة بدلاً من إزالتها مع المصالة، مما ينتج عنه توفير في تكلفة مياه النفايات فضلاً عن زيادة في المردود (12-18%) كذلك تحسين طرائق معالجة المصالة (قارن 10.2.10).



الشكل 26.10: تصنيع الجبنة (التقليدية أو بالترشيح الفائق)

يقارن الشكل 26.10 بين خطوات الترشيح الفائق مع صناعة الجبن بالطريقة التقليدية. يمكن، بطريقة بديلة، تركيز المصالة المنتجة تقليدياً بالترشيح الفائق ثم إضافتها إلى الروب أو يمكن تحميض الحليب بمزرعة البادىء مع/أو بإضافة المنفحة ثم التركيز بالترشيح الفائق. ثمة طرائق قيد الاختبار تقوم على استخدام الإنزيمات المرتبطة بحامل، وذلك بهدف خفض تكلفة الإنزيمات في خطوة ترسيب الكازئين باستخدام الكيموسين (المنفحة، أو عادة بدائل منفحة جرثومية).

يمضي هنا تفاعل الإنزيم في البارد ويحدث الترسيب عقب ذلك لدى تسخين الحليب، وبذلك يتحاشى انسداد وسادة الإنزيم. تزداد خطوات صناعة الجبنة آليةً وأتمتة. وتتضمن التجهيزات المستخدمة وحدات تصنيع الجبنة على دفعات (أدنان وحلل مع أدوات للتحريك والتقطيع) والمخثرات من أجل التشكيل المستمر للروب يعقب ذلك فصل المصالة وقولبتها بطرائق كاملة الآلية.

2.8.2.10 الجبنة غير الناضجة Unripened Cheese

تتصف الجبنة غير الناضجة بقوام طري (كوارك) أو هلامي (الجبنة المرققة) أو حبيبـــي (الجبنة الطرية). ففي إنتاج الكوراك تفصل المصالة عادة بعد التحميض، أما الجنبة البيضاء (أو جبنة الطرية) فتنتج عادة في مخثرات تعمل بشكل مستمر مع تنظيم خاص لدرجة الحرارة. فبعد فصل المصالة عبر مرشح شريطي، تغسل حبيبات الروب في دنّ ذي لولب، ثم تبرد وتجفف باستخدام شريط آخر للتجفيف.

3.8.2.10 النضج Ripening

توضع كتلة الجبنة المقولبة في حمام من الملح لبعض الوقت، ثم تترك لتنضج في غرف مكيفة، يعتمد النضج على بنية كتلة الجبن، لا سيما محتواها من الماء، والنبيت المجهري والشروط الخارجية، كدرجة الحرارة والرطوبة في غرف الإنضاج.

الجدول 30.10: أنواع الأجبان

الأجبان غير الناضجة (F: < 10-70، T: 39-44، R: غير ناضجة)
Quark، Neuchâtel، Petit Suisse، Demi Sel، Cottage Cheese Schichtkäse (طبقات بمحتوى متباين من الدسم) Rahm-Doppelrahmfrischkäse، Demi Suisse، Gervais، Carré-frais، جبنة القشدة Cream Cheese Mozzarella (روب بلاستيك بالتسخين إلى >60°م ضمن المصالة)، Scamorze.
الجبن الناضج
الأجبان القاسية (F: 30-50، T: 58-63، R: 2-8M)
Chester، Cheddar، Cheshire، Cantal Emmental، Alpkäse، Bergkäse، Gruyère، Herrgωrdskäse، Samsoe Gruyère (Greyerzer)، l'Emmental française، Beaufort، Gruyère de Comte Parmigiano-Reggiano (بنية حبيبة، شديدة القساوة، نوع محزز)، Grana، Bagozzo، Sbrinz Provolone (روب بلاستيكي بالتسخين إلى >60°م في المصالة: باستا فيلاتا)، Cacciocavallo.
أجبان الشرائح (F: 30-60، T: 44-57، R: 3-5W)
Edam، Geheimratskäse، Brotkäse، Molbo، Thybo Gouda، Fynbo، Naribo Pecorino (من حليب الضأن)، Aunis Brinsenkäse Port Salut، St. Paulin، Esrom، Jerome، جبنة ألمانية من نوع ترابستن كاسة Deutscher Trappistenkäse Tilsiter، Appenzeller، Danbo، Steppenkäse، Svecia-Ost.
أجبان الشرائح نصف الصلبة (F: 30-40، T: 44-55، R: 4-5W)
جبن الزبدة Butterkäse، Italico، Bel Paese، Klosterkäse Roquefort (من حليب الضأن)، Bleu d'Auvergne، Bresse Bleu، Bleu du Haut-Jura، Gorgonzola، Stracchino، Stilton، Blue Dorset، Blue Cheese، Danablue Steinbuscher Weiψlacker، Bierkäse.
الأجبان الطرية (F: 20-60، T: 35-52، R: 2W)
Chevre (من حليب الماعز)، Chevret، Chevretin، Nicolin، Cacciotta، Rebbiola، Pinsgauer Käse Brie، Le Coulommiers Camembert، veritable Camembert، Petit Camembert Limburger، Backsteinkäse، Allgäuer Stangenkäse Münsterkäse، Mainauer، Mondseer، Le Munster، Gérômè Pont l'Eveque، Angelot، Maroilles Romadour، Kümmelkäse، Weinkäse، Limburger.
الأجبان المنخفضة الدسم (F: > 10، T: 35، R: 1-2W)
Harzer Käse، Mainzer Käse (منضجة بالجراثيم وأنواع المكورات والخمائر) Handkäse، Korbkäse، Stangenkäse، Spitzkäse (منضجة *بالجراثيم* والمكورات *والخمائر* أو *المكنسية*...)، Gamelost.
جبنة الطبخ (من جبنة الطرية بالتسخين مع عملاء استحلاب، F: > 10-60)

[a] الأنماط ذات الصلة صنفت سوية. أعطيت من أجل كل نوع القيم المتوسطة لـــ:
- محتوى الدسم في المادة الجافة: F (%) .
- المادة الجافة : T (%).
- مدة الانضاج : R، بالشهور (M) أو بالأسابيع (W).

يتقدم نضج الأجبان الطرية باتجاه الداخل، بحيث يكون في المراحل الأولى ثمة قشرة ناضجة ولب داخلي غير ناضج. يعزى هذا النضج غير المتجانس إلى المحتوى العالي من المصالة التـــي تسبب تشكلاً زائداً لحمض اللبن وهبوطاً في pH في بدء عملية

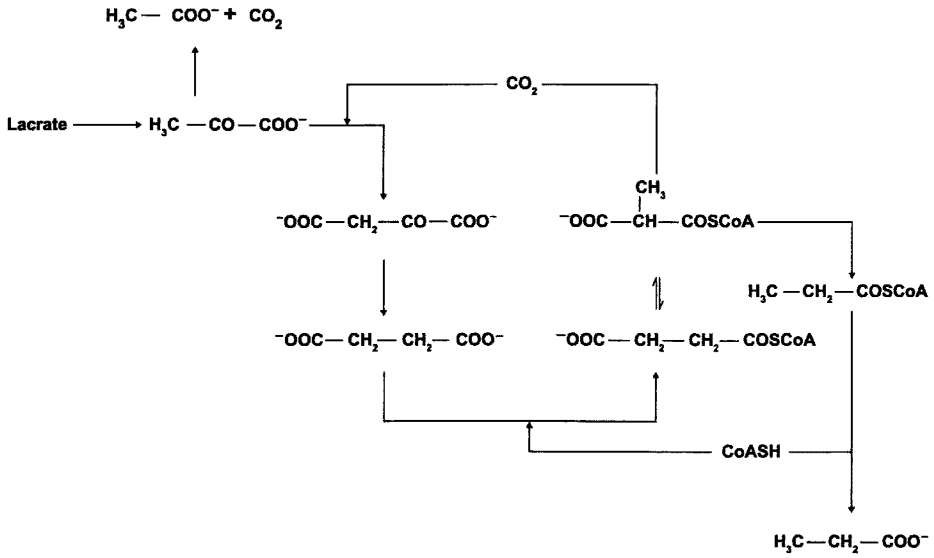
النضج. أما القشرة، فتسهم أنواع خاصة من العفن التـــي تفضل النمو في قيم pH أعلى في زيادة الـــ pH بنـــزع الكربوكسيل من الحموض الأمينية.

أما النضج في الأجبان القاسية فيحدث بشكل متجانس خلال كامل كتلة الجبن، ويعزى تشكل القشرة إلى تجفاف السطح، الأمر الذي يمكن تحاشيه بتغليف كتلة الجبن برقاقات بلاستيك مناسبة قبيل البدء في النضج. وتتباين مدة النضج من بضعة أيام مع الجبنة الطرية لتصل إلى عدة أشهر وأحياناً سنوات، مع الجبنة القاسية. يتراوح المردود بين 8 كغ للأجبان القاسية و12 كغ للأجبان الطرية من لكل 100كغ من الحليب السائل.

يجدر القول إن جميع مكونات الجبن تتدرك بيوكيميائياً إلى حدود متباينة أثناء النضج.

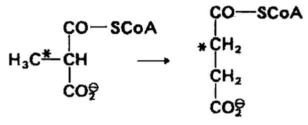
اللاكتوز: يتدرك إلى حمض اللبن بالتخمر المثلي. وفي جبنة الشيدر مثلاً، تنخفض pH من 6.52 إلى 5.15 بدءاً من إضافة مزرعة البادئ إلى نهاية عملية القولبة. ويتحول حمض اللبن بوجود جراثيم حمض البروبيونيك، (كما في حالة جبن الإمّينتال)، إلى حمضي البروبيونيك وحمض الخل وCO_2، بحسب التفاعل:

$$3\ CH_3CHOHCOOH \rightarrow 2\ CH_3CH_2COOH + CH_3COOH + CO_2 + H_2O \quad (14.10)$$



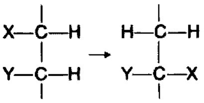
الشكل 27.10: مخطط تخمر حمض البروبيونيك

ويتحكم في النسبة بين حمض البربيونيك وحمض الخل كمون الأكسدة/الإرجاع للجبن، وتكون هذه النسبة أدنـــى مثلاً بوجود النترات. يبين (الشكل 27.10) تخمر حمض البروبيونيك وتكون الخطوة الحاسمة إعادة الترتيب العكوس لمجموعة السكسنيل-COA إلى مجموعة متيل مالونيل -COA:



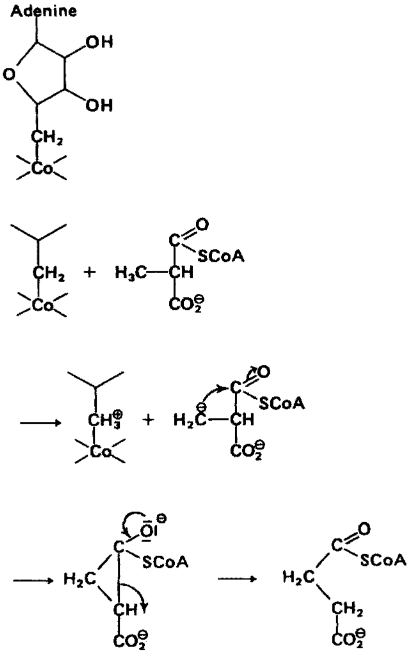
(15.10)

يحفز التفاعل بالأدينوسيل -B_{12}، وهو إنزيم تشاركي يحفز التحولات من النمط العام التالي:



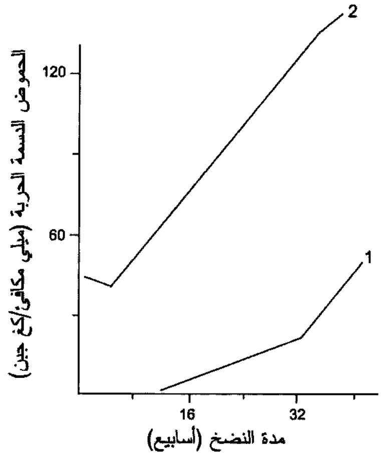
(16.10)

وبالاعتماد على دراسة نظير تميم الإنزيم B_{12}- يتضح أن التفاعل يتضمن آلية كربانيون غير تقليدية:



(17.10)

يعتمد نمط تدرك دسم الحليب ومداه على البنيت المجهري المتضمن في نضج الجبن. وفي أغلب أصناف الجبن يعد تحلل الشحم بأدنـــى قدر ممكن من الشروط المسبقة من أجل الرائحة الجيدة، باستثناء الجبن من الأنواع روكفورت، والغورفونزولا والستيلتون التـــي تتميز بتدرك ملحوظ للدسم.



الشكل 28.10: تحلل الشحم أثناء نضج الجبنة الزرقاء: *1* حليب بدون علاج، *2* حليب مجانس

يزداد تحلل الشحم بتجنيس الحليب (الشكل 28.10)، يعتمد تحرر الحموض الدسمة، لاسيما تلك التـــي تؤثر في رائحة

الجبن، على نوعية الليباز (الخميرة الحالة للشحم) (الجدول 31.10). تتشكل إلى جانب الحموض الحرة، 2-الكانونات و2-الكانولات، كمنتجات جانبية في الأكسدة-β للحموض الدسمة (قارن 5.7.3).

الجدول 31.10: نوعية الركازة لليباز من المكنسيات روكفورتـــي.

المادة	الحلمهة ($V_{نسبي}$)
Tributyrin	100
Tripropionin	25
Tricaprylin	75
Tricaprin	50
Triolein	15

تستخدم أنواع العفن وخصوصاً *المكنسيات* نازع الأسيل β-كيتوأسيل-CoA (ثيوهدرولاز) ونازع الكربوكسيل - βكيتوأسيد، لإعطاء المركبات النمطية لرائحة الأجبان نصف الطرية، مثلاً الجبنة ذات العروق الزرقاء (الروكفورت والستيلتون والغورفونزولا، قارن الجدول 32.10).

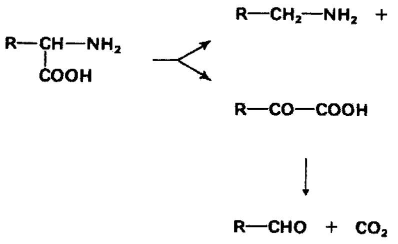
الجدول 32.10: 2-الكانونات في الجبن الأزرق

2-الكانون n[a]	ملغ/100 غ من الجبن (الجاف)
3	0.8-0.5
5	4.1-1.4
7	8.0-3.8
9	17.6-4.4
11	5.9-1.2

[a] عدد ذرات الكربون.

أما تدرك *البروتين* لإعطاء الحموض الأمينية فيحدث عبر الببتيدات كمنتجات متوسطة. وبحسب نوع الجبن، يتحول نحو 20-40% من الكازئين إلى مشتقات بروتين ذوابة نسبة الحموض الأمينية فيها 5-15%. ويعد مجال pH 6-3 أمثل لفعالية الببتيدازات من *المكنسيات*. يتأثر تحلل البروتين بقوة بمحتوى الجبن من الماء والملح. ويبلغ محتوى الجبن الصلب من الحمض الأمينـــي 2.8-9%. ومن بين الحموض المتحررة يعد حمض الغلوتاميك ذا أهمية خاصة بشأن مذاق الجبن (قارن 5.3.10). ويمكن لعيوب النضج أن تؤدي إلى إنتاج ببتيدات مرة المذاق.

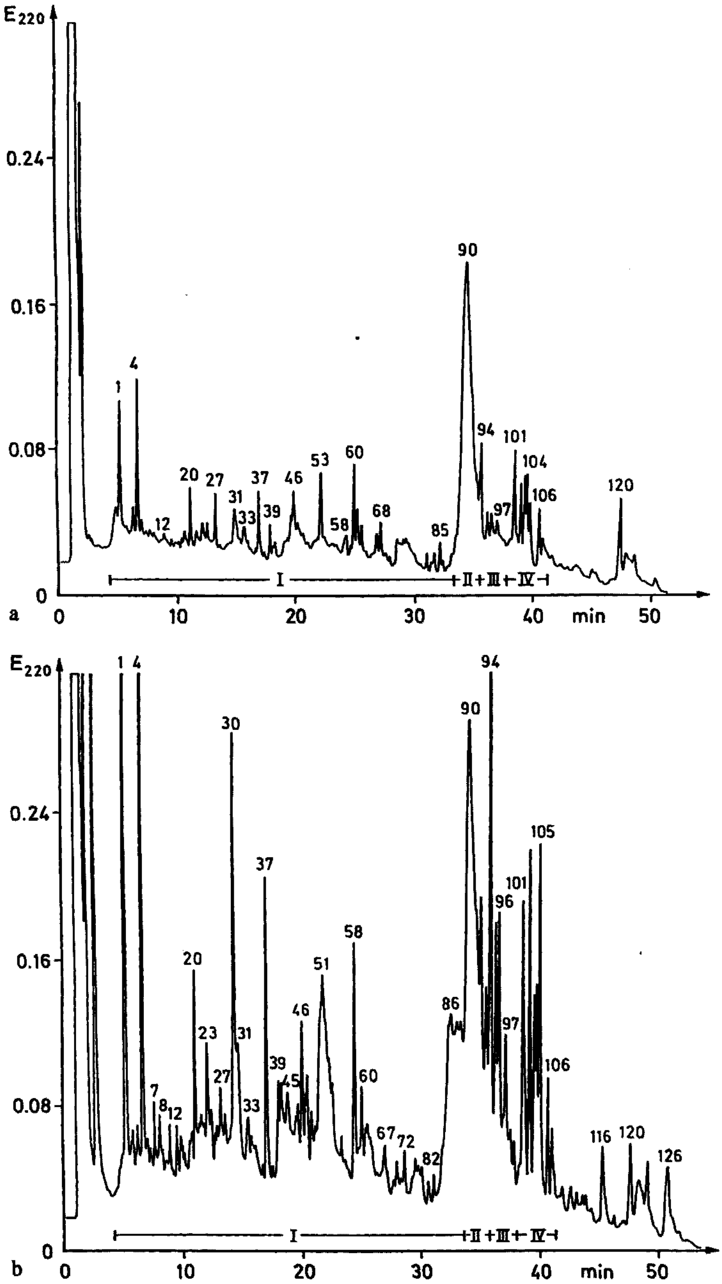
تخضع الحموض الأمينية إلى مزيد من التحول، إذ تتحول إلى أمينات بتفاعل نزع الكربوكسيل وذلك في المراحل المبكرة من مراحل نضج الجبن حيث pH أدنـــى. أما في المراحل اللاحقة، في pH أعلى، فتسود تفاعلات الأكسدة:



(18.10)

لا يقتصر إسهام تحلل البروتين في تشكل رائحة الجبن بل يتعداه إلى التأثير في قوام الجبن. ويمكن في النضج الجائر للجبن الطري أن يؤدي الأمر بتحلل البروتين إلى حد إماعة كامل كتلة الجبن.

يمكن تتبع تحلل البروتين بطرائق الرحلان الكهربائي والكروماتوغرافيا، مثلاً بتحري طراز الببتيد الحاصل باستخدام تقنية RP-HPLC (الشكل 29.10) وأيضاً من خلال تغير تركيز الببتيدات الفردية التـــي تقابل تسلسلات معينة في بعض الكازئينات (الجدول 33.10) التـــي يمكن استخدامها مؤشراً على درجة نضج الجبن.



الشكل 29.10: طيف RP-HPLC للجزء الذواب عند pH 4.6 المستخلص بالسترات من جبن الشدر بعد (a) 3 أسابيع و(b) بعد 24 أسبوعاً. النضج في 10°م (بحسب *Kaiser* et al.، 1992).

الجدول 33.10: تسلسل الحمض الأمينـــي في بعض الببتيدات الصغيرة من جبن الشدر

الببتيدات[a]	التسلسل	التسلسل في الكازئين المقابل	
30	A P F P E	$\alpha_{s1}B$	26–30[b]
37	D K I (H) P F	βA^2	47–52
39	L P Q E (V L)	$\alpha_{s1}B$	11–16
46	L Q D K I (H) P (F)	βA^2	45–52
58	Y P F P G P I P N	βA^2	60–68
60	A P F P E (V F)	$\alpha_{s1}B$	26–32[b]

[a] الترقيم حسب الشكل 29.10.

[b] تمثل Q الموضع 30 لـــ α_{s1}-كازئين B وE تمثل الموضع المقابل للبروتين الطليع. ( ) أضيفت على أساس تركيب الحمض الأمينـــي

يؤدي نزع الكربوكسيل من الحموض الأمينية (الاسم بين قوسين) إلى الأمينات الحيوية فنيل اتيل أمين (فنيل آلانين) والتيرامين (التيروزين) والتربتامين (تربتوفان) والهستامين (الهيستيدين) والبوترسين (الأورنيثين) والكدافيرين (الليزين). يعرض (الجدول 34.10) محتويات بعض أنواع الجبن من هذه المركبات، وتتباين مقادير هذه المواد بحسب درجة النضج ويكون استهلاك الفرد اليومي الوسطي منها نحو 350-500 ميكرومول. ويعد كل من الفواكه واللحوم (قارن 1.2.4.1.18 و5.3.12) إلى جانب الجبن من المصادر الرئيسية لهذه المواد.

الجدول 34.10: الأمينات بيولوجية المنشأ في الجبن (ملغ/100 غ)

الجبن	فنيل اتيل أمين	تيرامين	تربتامين	هيستامين	بترسين[a]	كدافيرين[b]
شدر	30-0	112-6	0.2-0	140-2.4	100-0	88-0
إمينتال	23.4-0	40-3.3	1.3-0	250-0.4	15-0	8-0
غروير		9.9-6.4		20-0	0.5	2.5
برمازان		2.9-0.4		58-0		
بروفولون					20-1	20-2
إدامر	1.3-0		0.4-0	6.5-1.4		9.4-0.5
غودا		110-0		18-3.5	20-2	2.5
تلستر	14.8-0	78-0	7.1-0	95.3-0	31.3-0	31.8-0
غورغونزولا					75-0	430-0
روك فورت		110-2.7	160-0	16.8-1	3.3-1.5	9.3-7.1
كاممبرت		200-2	2	48-0	3.3-0.7	3.7-1.2

[a] بوتان-4,1-ثنائي أمين

[b] بنتان-5,1-ثنائي أمين

4.8.2.10 الجبن المطبوخ (المعالج) Processed Cheese

يحضر الجبن المعالج (أو المصهور) من الجبن الطبيعي الزائد القساوة أو من الجبن القاسي بتحويل الجبن إلى شرائد ثم تسخينها إلى 75-95°م بوجود نحو 2-3% من الملح المساعد على الصهر (لاكتات السترات فسفات) ويمكن عند الحاجة استخدام عناصر أخرى، كمسحوق الحليب والقشدة والمعطرات والتوابل و/أو منتجات الخضار واللحوم. يمكن أن يكون الجبن قابلاً للطي او المدّ أو أن يُقسّى ويُقطع على حسب الرغبة. ويطول عمر تخزين الجبنة المعالجة نظراً لأن المعالجة الحرارية تسبب قتل البنيت المجهري.

تجري عملية التسخين بطريقة الدفعات بالحقن بالبخار في وعاء ضغط مضاعف الجدار مجهز بخلاط. تجري العملية عادة

تحت فراغ محدود. أما المعالجات المستمرة فتجري في أسطوانات مضاعفة الجدار مجهزة بقضبان للتحريك.

5.8.2.10 الجبنة المقلدة Imitation Cheese

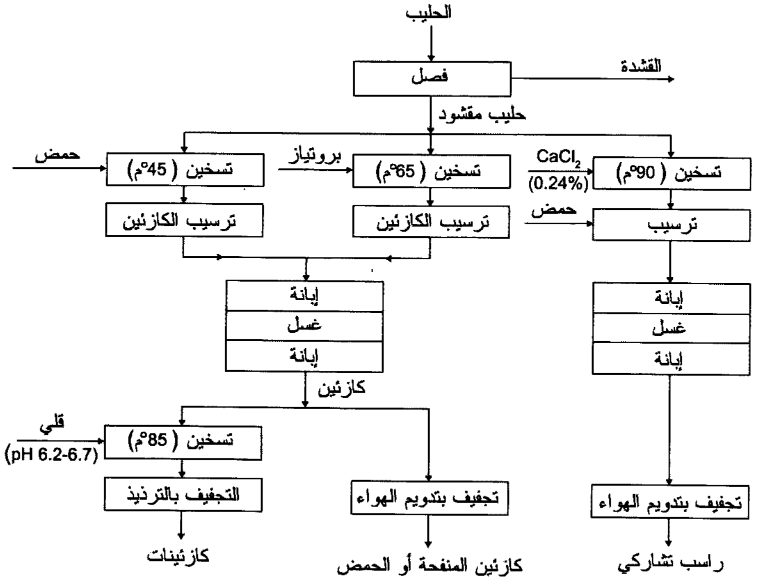
يصادف هذا النوع من الجبن المقلد (الجبن القرين) بشكل رئيسي في أمريكا الشمالية، وهو يصنع من البروتين (أغلب ما يكون من بروتين الحليب) والدسم (أكثره دسم نباتــي مقسّى) والماء والمثبتات، وذلك باستخدام تقانة تصنيع الجبن المعالج. يضم (الجدول 35.10) صيغة نمطية لنوع من الجبن.

الجدول 35.10: تركيبة نموذجية للجبنة المقلدة (صنف الموزريللا)

المكون	المقدار %
ماء	51.1
كازئينات Na/Ca	26.0
زيت نباتــي (مهدرج جزئياً)	8.8
غلوكونو-δ-لاكتون	2.8
ملح	2.0
مواد ملونة ومعطرة	

9.2.10 الكازئين والكازئينات والراسب التشاركي Casein, Caseinates, Coprecipitate

يبين (الشكل 30.10) ترسيمياً إنتاج الكازئين والكازئينات والراسب التشاركي. يمكن تخثير الكازئين وفصله من الحليب بتحميض الحليب بتخمر حمض اللبن (حمض اللاكتيك) أو بإضافة الحموض مثل HCl أو H_2SO_4 أو حمض اللبن أو حمض الفوسفور. وثمة طريقة أخرى لتحقيق التخثر تقوم على إضافة الإنزيمات نازعة البروتين، مثلاً الكيموزين والببسين. يتحقق التخثير بالحمض في 35-55°م وpH 4.6-4.2 (نقطة التساوي الكهربائي للكازئين تساوي pH 4.7-4.6). يترسب الكازئين منفصلاً على شكل حبيبات خشنة ويفصل عادة بالترسيب بالمنبذة، ثم يغسل ويجفف (مجفف بتدويم الهواء). وتتضمن طريقة الإنزيم التسخين حتى 65°م بعد الترسيب في المصالة.



الشكل 30.10: إنتاج الكازئين والكازئينات والراسب التشاركي

تتسبب الزيادة في تركيز أيونات Ca^{2+} (بإضافة $CaCl_2$ بنسبة 0.24% إلى الحليب) في تخثر كل من الكازئين وبروتينات المصالة عندما تبلغ درجة الحرارة 90°م. ويمكن تحقيق التخثر المشترك للبروتينات أيضاً أولاً بالتمسخ الحراري لبروتينات المصالة ثم تحميض الحليب. يعطي غسل الروب بعدئذ ثم تجفيفه راسباً تشاركياً يحتوي نحو 96% من البروتينات الكلية في الحليب. عندما يعامل الكازئين المبعثر بنسبة 20-25%، بالقلويات (NaOH أو $Ca(OH)_2$ أو كربونات المعادن القلوية أو القلوية الترابية أو بالسيترات) في 80-90°م في pH 6.2-6.7 ثم يجفف المنتج الذوبانـــي بالترذيذ، يعطي ذلك كازئين ذواباً أو منتجاً سهل التبعثر (كازئينات، بروتين الحليب المتلاشي "المفتت").

يمكن أيضاً تركيز الكازئينات وبروتينات المصالة بالترشيح الفائق والتناضح العكسي. وتتراوح الكتل المولية لبروتينات المصالة ومذيلات الكازئين في المجال 10^3-10^4 للأولى و10^7-10^9 للثانية، لذلك تستخدم في فصلها مرشحات ذات مسامات أقطارها ضمن المجال 5-50nm.

يستخدم الكازئين والكازئينات طعاماً إلى جانب استخدامات أخرى. فهي في صناعة الأغذية تلعب دور الإغناء بالبروتين و/أو لتثبيت بعض الخواص الفيزيائية للحوم المعالجة، والمنتجات الخبز والحلويات ومنتجات الحبوب والمثلجات والقشدة المخفوقة ومبيضات القهوة وبعض أنواع أغذية الحمية والأدوية.

وتشمل الاستخدامات اللاغذائية تطبيقات واسعة للكازئين/الكازئينات كمواد لطلي سطح ورق الكتابة لتحسين نوعيته والحصول على نوعية ملائمة للطباعة الفنية (للكتب والمجلات)، وفي صناعة مواد الغراء، والغراء الصامد مع الماء (كازئينات قلوية مع مكونات الكالسيوم كمواد رابطة)، وفي صناعة النسيج (تثبيت الصباغ والتشريب بالمواد المنفرة للماء) وفي دهانات الكازئين وإنتاج بعض أنواع البلاستيك (الأزرار ولوحة مفاتيح البيانو، وغيرها).

10.2.10 منتجات المصالة Whey Products

تتراكم المصالة بكميات معتبرة في إنتاج الأجبان والكازئين.

وقد سلف ذكر تركيب المصالة ومنتجاتها في الجدول 36.10. تستخدم المصالة ومنتجاتها في أعلاف الحيوانات وأغذية الحمية (أغذية الأطفال الرضع)، والخبز والحلويات والملبس والمشروبات.

الجدول 36.10: محتوى منتجات المصالة من البروتين واللاكتوز والمعادن[a]

المنتج	DM[b] (%)	بروتين (%)	لاكتوز (%)	المعادن (%)
الحليب المقشود	9.0	36	53	7
المصالة (من التخثر بالمنفحة)	6.0-6.4	13	75	8
المصالة (من التخثر بالحمض)	5.8-6.2	12	67	14
مسحوق المصالة المنـــزوع المعادن		12-13	85	1-2
مسحوق بروتين المصالة[c]				
I		47	44	9
II		74	20	6

[a] القيم المتوسطة معطاة بشكل % من المادة الجافة

[b] مادة جافة

[c] بعد الترشيح الفائق (I) مرة واحدة و(II) مرتان

1.10.2.10 مسحوق المصالة Whey Powder

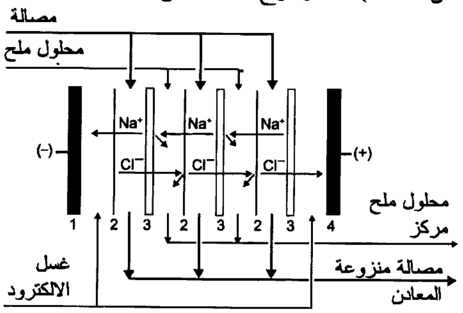
ثمة في صناعة مشتقات الحليب نوعان من طرائق تجفيف المصالة:

• تركيز ابتدائي للمصالة حتـــى 50-55% من المادة الجافة باستخدام جمل التبخير بطريقة الفيلم النازل (انضغاط البخار حرارياً أو ميكيانيكياً)، يتبعها التجفيف بالترذيذ (خطوة أو خطوتان يليها اهتزاز وسادة السائل).
• تركيز ابتدائي للمصالة إلى 21-25% من المادة الجافة بالتناضح العكسي (الترشيح المفرط) يتبعه تركيز حتـــى 50-55% من المادة الجافة باستخدام طريقة التجفيف بالفيلم النازل والتجفيف بالترذيذ.

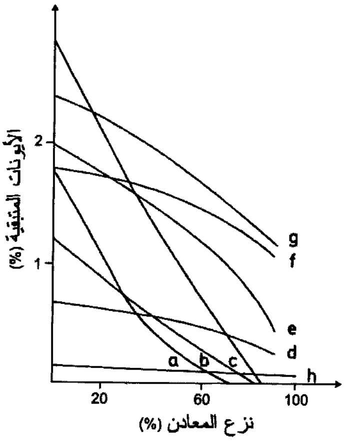
عرضنا في الجدولين 27.10 و36.10 تركيب منتجات المصالة.

2.10.2.10 مسحوق المصالة المنـــزوع المعادن Demineralized Whey Powder

يمكن للمعادن عند استخدام مسحوق المصالة التدخل في المذاق. ويرتكز تحضير مسحوق المصالة المنـــزوع المعادن على التبادل الأيونـــي أو الأفضل على الديال الكهربائي (1.5-4.5 فولط/خلية، كثافة التيار 20-50 ميلي آمبير/سم^2 من سطح الغشاء، الشكل 31.10). يعرض (الشكل 32.10) مسار نزع المعادن من المصالة.



الشكل 31.10: مبدأ الديال الكهربائي للمصالة،
1 الكاثود (القطب السالب)، *2* غشاء الكاتيونات، *3* غشاء الأنيونات، *4* الأنود (القطب الموجب)



الشكل 32.10: نزع المعادن من المصالة، أيونات الكلوريد *a*، الصوديوم *b*، البوتاسيوم *c*، الكالسيوم *d*، الفسفات *e*، اللاكتات *f*، السترات *g*، المغنـــزيوم *h*

3.10.2.10 مكثفات بروتين المصالة المنـــزوع السكر جزئياً Partially Desugared Whey Protein Concentrates

تحضر مكثفات البروتين المنـــزوعة اللاكتوز بدرجات متفاوتة أثناء الترشيح الفائق للمصالة، وذلك على حسب عدد المراحل وكمية الماء المستخدمة في الغسل. وتتضمن طريقة أخرى أقرب إلى القسوة، تسخين المصالة (3-4 دقائق، 95°م) بالحقن المباشر بالبخار يليها ترسيب البروتينات المتمسخة عند pH 4.5 ثم الفصل بالمنبذة المثفلة (2000-4000 بالدقيقة) والتجفيف.

4.10.2.10 شرابات المصالة المحلمهة Hydrolyzed Whey Syrups

يزداد إنتاج شرابات المصالة الحلوة أهمية بسبب استخدام اللاكتاز المرتبط بالحامل (β-غالاكتوزيداز، 3.2.1.23 .EC)، يتحلمه اللاكتوز في هذه الشرابات إلى الغلوكوز والغالاكتوز. يصل تركيز المواد الصلبة بالتبخير إلى 60-75%.

11.2.10 اللاكتوز Lactose

تبخر المصالة في تحضير اللاكتوز حتى يبلغ المحتوى من المواد الصلبة نحو 55-65%، ثم تبذر الركازة وتبرد ببطء لتحريض تبلور السكر. تعاد بلورة اللاكتوز الخام (من الدرجة الغذائية) لإعطاء اللاكتوز المصفى (لاكتوز من الدرجة الدوائية). يستخدم اللاكتوز في صناعة العقاقير (مالئ أقراص الدواء) ومنتجات أطعمة الحمية، والمنتجات الخبيز، والأطعمة الجفيفة ومنتجات الكاكاو والشرابات والمثلجات.

12.2.10 الحليب مختزل الكولسترول ومنتجات الحليب Cholesterol-Reduced Milk and Milk Products

يزال الكولسترول بنسبة تزيد على 90% في منتجات الحليب المختزلة الكولسترول، وذلك من الحليب الخالي من الماء بالاستخلاص بثنائي أكسيد الكربون فوق الحرج أو بالتقطير بالبخار. ويعاد توحيد الدسم بعدئذٍ بالحليب المقشود. فيحصل الحليب المنخفض الكولسترول الذي يستخدم في تحضير منتجات الحليب المعهودة. يعرض (الجدول 37.10) مدى خفض الكولسترول في سلسلة من المنتجات.

الجدول 37.10: تأثير خفض الكولسترول بنسبة 90% في زيت الزبدة على محتوى الكولسترول في الحليب الموحد مع منتجاته

الطعام	الدسم (%)	الكولسترول (ملغ/كغ) I[a]	II[a]
الحليب الكامل	3.3	135	26
الزبدة	81	2400	300
اللبن	3.5	124	26
المثلجات	10.8	450	41
جبنة الطرية	4.6	150	12
موزاريلا	21.6	786	68
بري	20.8	1000	75
كامبرت	24.6	714	57
روكفورت	30.6	929	107
شدر	33.1	1071	114

[a] المنتج قبل خفض الكولسترول (I) وبعده (II).

لا يماثل الحليب الموحد في خواصه الحليب الأصل، وذلك بسبب تغير تركيب غشاء حبيبة الدسم أثناء العملية. يمكن للجبن المصنوع من هذا النوع من الحليب أن يبدي بعض العيوب في القوام. وبما أن الحليب ذا نسبة الدسم 0.2% لا يزال يحتوي الكولسترول بمقدار 18 ملغ/ل، فلابد من تخليص الحليب المقشود من الكولسترول قبل استعماله في تحضير المنتجات الخالية من الكولسترول.

3.10 رائحة الحليب ومشتقاته Aroma of Milk and Dairy Products

1.3.10 الحليب والقشدة Milk, Cream

يتصف الحليب النيء أو المبستر باعتدال، بنكهة لطيفة لكنها مميزة.

وبحسب الـ AEDA للحليب الـ UHT (الجدول 38.10) يعد δ-ديكالاكتون، الذي يسهم في رائحة كلٍ من الزبدة (الجدول 40.10) والحليب النـيء والجبن الناضج وغير الناضج (قارن 5.3.10)، مادة الرائحة الرئيسية. وقد ميز من مواد الرائحة، بين اللاكتونات الأخرى، كل من 2-أستيل-1-بيرولين والميتونال و2-أستيل-2-ثيوزولين و5,4-ايبوكسي-2-ديسينال.

يؤدي تعرض الحليب للحرارة العالية مثلاً في التعقيم، إلى تراكم منتجات *Maillard*، مثلاً متيل بروبانال، و3,2-متيل بوتانال و4-هدروكسي-5,2-ثنائي متيل-3(2H)-فيورانون.

الجدول 38.10: مواد الرائحة المسيطرة في حليب UHT[a] نتيجة AEDA

المركب	نوعية الرائحة	عامل FD
2-أستيل-1-بيرولين	صدئية	8
(2)-4-نونينال	دهنية	1
ميتونال	بطاطا مسلوقة	8
3,2-ثنائي إتيل-5-متيل بيرازين	ترابية	1
مجهول	دهنية، كرتونية	1
حمض البوتيري	حلوة	4
مجهول	نعنع	2
2-أستيل-2-ثيوزولين	صدئية	8
حمض الكابرويك	حلوة	2
d-أوكتالاكتون	جوز الهند	16
مفروق-5,4-ايبوكسي(E)-2-ديسينال	معدنية	16
حمض الكابرليك	حلوة	1
δ-نونالاكتون	جوز الهند	1
مجهول	عفنية	2
δ-ديكالاكتون	جوز الهند	128
مجهول	عنبر	8
حمض الكابريك	حلوة	2
مجهول	جوز الهند	1
γ-دوديكالاكتون	جوز الهند	16
γ (2)-6-دوديسنول أسيتون	جوز الهند	16
مجهول	خشبية	8
فانيللين	فانيلا	16

[a] في قوارير

2.3.10 الحليب المكثف ومنتجات الحليب المجفف Condensed Milk, Dried Milk Products

تحدث أثناء تركيز الحليب وتجفيفه تفاعلات تماثل تلك التـي تحدث مع الحليب المعالج حرارياً (قارن 5.3.1.10 و1.3.10)، ولكن بقدر أكبر. وهكذا فإن رائحة الحليب المكثف تتسبب بها أيضاً منتجات تفاعلات *Maillard*، مثلها في ذلك مثل رائحة حليب UHT (الفقرة 1.3.10 والجدول 38.10). ويعزى المذاق المنفر الذي يبديه الحليب المكثف المخزون فترة طويلة من الزمن، بوجه الخصوص إلى وجود منتج تدرك التربتوفان من الـ o-أمينواستيوفينون، الذي يبدأ تأثيره في الرائحة بالظهور بدءاً من التراكيز ≥ 1 ميكروغرام/كغ، أما ظهور الرائحة المطاطية المنفرة فمنشؤه تراكيز أعلى من البنـزوثيازول.

ويزداد محتوى الحليب المجفف من كل من حمض البوتاريك الحر وحمض الكابرليك فضلاً عن (Z)-3-الهكسانال عندما تُخفق القشدة (الجدول 39.10). وتؤدي البسترة إلى تشكيل 2-أستيل-2-ثيازولين في القشدة المخفوقة ويزداد بشكل ملحوظ

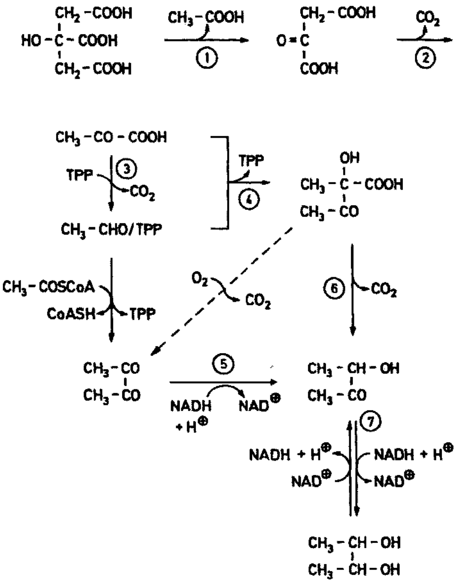
المحتوى من (Z,E)-6,2-نونادينال. يقارب نموذج الموافق للجدول (39.10) (عدا الأرقام 12، 14، 17، 20) رائحة الكريم المبستر المخفوق ويبدي على وجه الخصوص سمة «القشدة».

تميز كذلك منتجات تفاعل *Maillard* رائحة مسحوق الحليب. أما عيوب الرائحة التـــي تتبدى أثناء تخزين مسحوق الحليب الكامل فتعزى إلى منتجات فوق الأكسدة التـــي تخضع لها الشحميات، مثلاً (Z)- و(E)-2-نونينال.

الجدول 39.10: مواد الرائحة في القشدة النيئة (I) وفي القشدة النيئة المخفوقة (II) والقشدة المخفوقة النيئة المبسترة (III)

الرقم	مادة الرائحة	التركيز (ملغ/كغ)		
		I	II	III
1	Butyric acid	4400	8000	2000
2	Caprylic acid	4200	7500	1800
3	δ-Dedecalactone	1100	1400	1200
4	δ-Decalactone	300	300	250
5	γ-Dodecalactone	63	99	63
6	δ-Octalactone	28	37	26
7	3-Methylbutyric acid	18	18	17
8	(Z)-6-Dodecen-g-lactone	7.5	10	9.2
9	3-Methylindol	3.4	3.1	3.4
10	(Z)-3-Hexenal	1.6	3.3	7.7
11	(E)-2-Nonenal	1.3	1.7	0.8
12	trans-4,5-Epoxy-(E)-2-decenal	1	0.97	0.29
13	2-Phenylethanol	0.57	0.58	0.51
14	(E)-2-Ddodecenal	0.37	0.37	0.4
15	1-Octen-3-one	0.33	0.19	0.11
16	(E,Z)-2,6-Nonadienal	0.11	0.2	1.4
17	2-Aminoacetophenone	0.13	0.15	0.13
18	1-Hexen-3-one	0.1	0.1	0.21
19	Methional	0.07	0.06	0.07
20	2-Acetyl-1-pyrroline	0.03	0.05	0.07
21	2-Acetyl-2-thiazoline	n.d.	n.d.	0.06
22	Methanthiol	n.d.	n.a.	27
23	Dimethylsulfide	10	n.a.	13

a قشدة (المحتوى من الدسم 30%)، n.d.: غير معين، n.a.: غير محلل



الشكل 33.10: تشكل ثنائي الأستيل والبوتان ديول من السيترات بفعل جراثيم العقديات. *1* ستراتاز، *2* نازعة الكربوكسيل أوكسالواسيتات، *3* نازعة الكربوكسيل بيروفات، *4* سينتاز α-أسيتولاكتات، *5* مختزلة ثنائي أستيل (مرجعة ثنائي الأستيل)، *6* نازعة الكربوكسيل α-أسيتولاكتات، *7* 3,2-نازعة هدروجين البوتان ديول

3.3.10 منتجات الحليب الحامضة، اللبن الرائب Sour Milk Products, Yoghurt

تسهم منتجات استقلاب جراثيم حمض اللبن، مثلاً ثنائي اسيتال والإيتانال وثنائي متيل سلفيد وحمض الخل وحمض اللبن، في رائحة هذه المنتجات. كذلك يبدو أن لثنائي أكسيد الكربون أهميته هنا. ينبغي في منتجات الحليب الحامضة الجيدة، أن تكون نسبة تركيز دي أستيل إلى الإيتانال في حدود 4. وعند قيم 3 ≥، يبدأ مذاق نـــيء بالظهور، ويعد هذا من عيوب الرائحة في المنتج. يتشكل ثنائي أستيل من السترات (الشكل 33.10)، وانقلاب أسيتول لاكتات إلى ثنائي أستيل هو موضع جدل، إذ ينبغي أن يحدث تلقائياً أو أن يحفزه إنزيم α-اسيتولاكتات أكسيداز.

يعد الإيتانال المساهم الأقوى في رائحة اللبن، ويتراوح تركيزه في المنتج الجيد في المجال 13-16 ميكروغرام/كغ.

الجدول 40.10: تراكيز مواد الرائحة الرئيسية في خمس من عينات الزبدة[a]

مادة الرائحة	التركيز (ملغ/كغ) مع رقم العينة				
	1	2	3	4	5
ثنائي أستيل	0.62	0.34	0.11	0.32	<0.01
(R)-δ-ديكالاكتون	5.0	4.91	3.06	2.15	3.8
حمض البوتاريك	4.48	3.63	2.66	94.5	2.48

[a] بروفيل رائحة العينات مبين في الجدول 41.10

4.3.10 الزبدة Butter

يقتصر الإسهام الملموس في رائحة الزبدة على مواد ثلاث بين المواد المبينة في الجدول (40.10). وتظهر المقارنة بين بروفيل الرائحة لخمس عينات من الزبدة (الجدول 41.10) وبين نتائج تحليل كمي (الجدول 40.10) أن تراكيز هذه المواد حاملة الرائحة الثلاث التـــي توجد في العينتين 1 و2، تسبب رائحة زبدة شديدة. أما في العينتين 3 و4 فتركيز ثنائي أستيل على وجه خاص شديد الانخفاض، وفي العينة 4 يؤدي التركيز العالي لحمض البوتاريك إلى تحريض عيب يتمثل برائحة تزنخ واضحة. ويعد حمض اللبن المسؤول الرئيسي عن طعم زبدة القشدة الحامضة.

وإذا احتوت الزبدة على الليبازات تحررت الحموض الدسمة فيها عند التخزين. وتتسبب هذه الحموض الدسمة عندما يتجاوز تركيزها حداً معيناً، بمذاق زنخ منفر (الفقرة 3.2.1.1).

يمكن أن تعزى عيوب الرائحة، متمثلة بالزنخ والرائحة الصابونية، التـــي تحدث في عينات الزبدة ذات المحتوى الشديد الانخفاض من الحموض الدسمة الحرة، إلى التلوث بالمنظفات الأنيونية (سلفات دوديسيل الصوديوم، وبنـــزوسلفونات دوديسيل الصوديوم). يستخدم هذا النوع من المنظفات لتعقيم الضرع وأجهزة الحلب الآلية.

الجدول 41.10: بروفيل الرائحة في عينات الزبدة

الرقم	العينة	نوعية الرائحة	الشدة[a]
1	قشدة حامضة	رائحة زبدة، قشدة، حلوة	3
2	قشدة حامضة	زبدة، قشدة	3-2
3	قشدة حامضة	رائحة زبدة خفيفة، حامضة	2-1
4	قشدة حامضة	زنخ، يشبه حمض البوتاريك	3
5	قشدة حلوة	لطيفة، حامضة بعض الشيء	1

[a] التقييم، 1: ضعيفة، 2: متوسطة، 3: قوية

5.3.10 الجبن Cheese

يتكون بروفيل رائحة الجبنة غير الناضجة، مثلاً الموزاريلا، من مسحات تجمع بين الرائحة الشبيهة بالزبدة، وأخرى حلوة

بعض الشيء مع مسحة مالحة وأخرى حمضية، يتسبب بها كل من δ,1-ديكالاكتون و ملح الطعام (NaCl) وحمض اللبن. تتشكل الرائحة المميزة لنمط الجبنة ومذاقها أثناء النضج، حيث يكون لتركيب النبيت المجهري وشروط التخزين (درجة الحرارة ورطوبة الهواء والزمن) التأثير الأهم. أما من أجل النوع الطري من الجبن (كاممبرت) والنوع القاسي (امنتال) فنعرض أدناه نقاشاً للمواد المسؤولة الرئيسية عن المذاق والرائحة في المنتج الناضج.

ما يزال بالإمكان تعرف مسحة شبه الزبدة للجبن غير الناضج في جبن الكاممبرت والامينتال لكن شدتها أدنى بسبب تشكل مواد أخرى أثناء النضج تبدأ بالظهور والإسهام في الرائحة. وهكذا فإن جبن الكاممبرت يمتلك أيضاً مسحات شبيهة بالفطر كبريتية وزهرية، بينما يمتلك الجبن من النوع الامينتال مسحات حلوة أقرب إلى رائحة الفواكه والجوز. ويتسع بروفيل المذاق بالمقارنة مع الجبن غير الناضج، ليشمل مسحة الغلوتامات، ويضاف إلى ذلك انطباع مميز لاذع حامضي في حالة جبن الإمنتال.

الجدول 42.10: مواد الرائحة ومواد المذاق في جبن الكاممبرت[a]

المركب/أيون	التركيز[b] ملغ/كغ
مواد الرائحة	
Diacetyl	0.074–0.110
3-Methylbutanal	0.094–0.142
Methional	0.027–0.125
1-Octen-3-ol	0.075–0.130
1-Octen-3-one	0.0021
Phenethylacetate	0.250–0.320
2-Undecanone	0.180–0.700
δ-Decalactone	0.910–1.08
Methanthiol	0.260–0.275
Dimethylsulfide	0.250–0.410
Acetaldehyde	0.015–0.025
Hexanal	0.124–0.144
Dimethyltrisulfide	0.008–0.010
Methylen-bis(methylsulfide)	0.250–0.360
2-Acetyl-1-pyrroline	0.001–0.003
2-Phenylethanol	0.130–0.137
مركبات المذاق	
Acetic acid	59–92
Butyric acid	122–130
3-Methylbutyric acid	3.4–4.5
Caprylic acid	62–70
Glutamic acid[c]	2690–4381
Lactic acid	88–174
Succinic acid[c]	535–892
Ammonia[c]	448–632
Sodium[c]	12,190–13,570
Potassium[c]	665–743
Calcium[c]	761–802
Magnesium[c]	61–97
Chloride[c]	12,053–14,180
Phosphate[c]	1330–1425

[a] الدهن: 45% مواد صلبة، ماء: 52%

[b] المرجع: الوزن الرطب

[c] التركيز في المستخلص المائي من 1 كغ جبن

وبين مواد الرائحة في جبن الكاممبرت (الجدول 42.10) يعد المركب 1-اوكتين-3-أول مسؤولاً عن المسحة الشبيهة بالفطر، التـــي يمكن أن تزداد شدة بالمادة 1-أكتين-3-أون. وبالرغم من أن تركيزها لا يتعدى 2.1 ميكروغرام/كغ فإنها فعالة في الرائحة في الكاممبرت نظراً لأن عتبة الرائحة أدنـــى 100 مرة منها للكحول. يعطى كل من الميثان ثايول والميثيونال وثنائي متيل سلفيد ومثيلين ثنائي (متيل سلفيد) الرائحة الكبريتية، بيما يعطي فينل ايثيل استات المسحة الزهرية. وتظهر الغلوتومات بتركيزها العالي نسبياً في المذاق (الجدول 42.10). تسهم متيل كيتونات في الرائحة المميزة للجبن الأزرق (روكفرت) وليس من المعروف أي المواد الإضافية له أهمية في هذا المجال.

الجدول 43.10: المواد الرائحة ومواد المذاق في جبن الامنتال[a]

المركب/أيون	التركيز[b]
مواد الرائحة (ميكروغرام/كغ)	
Diacetyl	431
2-Methylbutanal	181
3-Methylbutanal	145
Butyric acid ethyl ester	27
3-Methylbutyric acid ethyl ester	0.40
2-Heptanone	522
Dimethyltrisulfide	0.11
Methional	67
Caproic acid ethyl ester	51
1-Octen-3-one	0.06
4-Hydroxy-2,5-dimethyl-3(2H)-furanone (HD3F)	1186
5-Ethyl-4-hydroxy-2-methyl-3(2H)-furanone (EHM3F)	253
2-*sec*-Butyl-3-methoxypyrazine	0.07
Skatole	47
δ-Decalactone	3751
مركبات المذاق (ملغ/كغ)	
Acetic acid	3830
Propionic acid	6750
Butyric acid	70
3-Methylbutyric acid	20
Glutamic acid[c]	5380
Lactic acid[c]	9150
Succinic acid[c]	1320
Ammonia[c]	560
Sodium[c]	5150
Potassium[c]	1280
Calcium[c]	6650
Magnesium[c]	680
Chloride[c]	3730
Phosphate[c]	10570

[a] زمن النضج 3 أشهر

[b] المرجع : المادة الجافة (محتوى الماء: 36%، الدهن: 50% مواد صلبة)

[c] التركيز في المستخلص المائي من 1كغ جبن

يبين (الجدول 43.10) مواد الرائحة ومواد المذاق في جبن الامنتال، ويتسبب حمض البروبيونيك بتركيزه العالي الذي يتجاوز 6 غ/كغ في المذاق الحمضي/اللاذع لهذا النوع من الجبن الذي تزداد شدته بوجود حمض اللاكتيك. ومن المحتمل أن يسهم كل

من الفيورانون HD3F وEHM3F في مسحة الرائحة الشبيهة برائحة الجوز. أظهرت التجارب النمذجة أن جراثيم حمض اللبن (أنواع الملبنات *Lactobacillus helveticus, Lactobacillu delbruecki*) لها دورها في تشكيل HD3F.

عند pH 5.6 في جبن الامنتالر، يكون لكل من بروبيونات المغنـــزيوم (قيمة العتبة: 3.5 ميلي مول/كغ) وبروبيونات الكالسيوم (قيمة العتبة: 7.1 ميلي مول/كغ) مذاق حلو. لذلك فقد افترض أن هذه البروبيونات تسهم في المسحة الحلوة. ومن جهة أخرى يعد حمض الغلوتاميك مادة مذاق هامة، بالإضافة إلى دورها في تعديل الطعم المر للحموض الأمينية والببتيدات. ويلاحظ أنه فقط عندما يتزايد تركيز هذه المكونات إلى قيم جد عالية أثناء النضج المديد للامنتال يصبح تأثير حمض الغلوتاميك غير كاف ويظهر عندئذ المذاق المر. ويمكن إفساد المذاق أيضاً عندما يكون ثمة ازدياد كبير في الحموض الدسمة 4:0 – 12:0.

يتنامى تدرك الكازئينات أثناء النضج المديد. تتشكل الببتيدات الذوابة في الماء والحموض الأمينية التـــي تربط جزءاً من الأيونات. وهكذا عندما تمضغ قطعة من الجبن المديد النضج، يزداد جزء الأيونات الذواب في الماء، الأمر الذي يحتمل أن يزيد في المذاق المالح.

ومن المحتمل أن لا يقتصر المذاق المر للجبن على الببتيدات، بل يمكن للأميدات الأخرى أن تكون مسؤولة أيضاً عن ذلك. مثلاً اكتشف وجود N-آيزوبوتيل أسيت أميد ذي الطعم المر في جبن الكاممبرت.

6.3.10 عيوب الرائحة Aroma Defects

كما بين سلفاً، يمكن لعيوب الرائحة في الحليب ومنتجاته أن يكون منشؤها إما امتصاص مواد الرائحة من المحيط أو أن تتشكل هذه المواد بتفاعلات حرارية وإنزيمية.

تدخل مواد الرائحة الخارجية المنشأ من العلف أو من هواء سقيفة تجمع الأبقار إلى الحليب عبر القناة التنفسية أو الهضمية بشكل رئيسي، ويبدو أن الامتصاص المباشر محدود هنا. ويمكن أن يكون لخلل الاستقلاب لدى البقرة دور في التسبب بعيوب الرائحة، مثلاً يزداد محتوى الحليب من الاسيتون في حالة الخلال.

ويتضمن التشكل الداخلي المنشأ لعيوب الرائحة أكسدة الليبيدات. فبينما يبدو أن وجود بعض المركبات الكربونيلية، مثل (Z)-4-هبتانال (1 µm/kg) و1-أكتين-3-أون والهكسانال، يسهم في المذاق القشدي التام، يؤدي ازدياد تراكيز هذه المركبات إلى ظهور مذاق معدنـــي شبيه بالكرتون ومسحة رائحة فجة. ففي الزبدة، مثلاً، تتصف الشحميات الفسفورية في غشاء كريات الدسم بشكل خاص بأنها طيعة للأكسدة، وتتوزع منتجاتها في كامل جزء الدسم مسببة عيوب المذاق التـــي تتراوح بين الطعم المعدنـــي والدهنـــي والطعم السمكي إلى الشحمي. يمكن أن يتسبب الضوء بتدرك المثيونين إلى 3-متيل ثيوبروبانال مروراً بالريبوفلافين كمحسس. يتسبب هذا المركب الكبريتـــي مع السلفيدات الأخرى والميثانيثول بعيب الرائحة في الحليب ومشتقاته الذي يدعى «المذاق الخفيف».

وثمة سلسلة من العيوب التـــي تتسبب بها التفاعلات الإنزيمية، من بينها:

- مذاق غير نظيف تسببه زيادة تركيز ثنائي متيل سلفيد الذي تنتجه المكروبات المحبة للبرودة.
- مذاق الفاكهة يسببه تشكل الاسترات الاتيلية التـــي تنتجها المكروبات المحبة للبرودة مثلاً — الزائفة.
- مذاق الشعير المنقوع (المولت) ناجم عن زيادة تشكل 3-متيل بوتانال و2-متيل بوتانال ومتيل بروبانول التـــي تنتجها *العقدية الملبنة*
- مذاق معدنـــي في المخيض يتسبب به (Z,E)-6,2-نونا دينول بتركيز > 1.3ميكروغرام/ل. ويكون الطليعي هو ثلاثي الغليسيريد – المرتبط – α-حمض اللينوليك الذي يتأكسد معطياً 9-هدروكسي حمض براوكسي-10، 12، 15- أوكتا

ديكاترينويك بالاكسجينازات من مزرعة البادئ. يحفز تحرير البروتون (Z,E)-6,2-نوناديينال الذي يختزل إلى الكحول المقابل بجراثيم حمض اللبن.

- مذاق فينولي سببه أبواغ العصية الدائرية.
- مذاق زنخ يتسبب به تحرر الحموض الدسمة الأدنـــى (C_{12}-C_4) بليبازات الحليب أو بالليبازات الجرثومية.
- مذاق مر يمكن أن يحدث بسبب النشاط الحال للبروتين، مثلاً، عند تخزين الحليب UHT. يفقد بروتيناز الحليب، البلزمين، فعاليته مع التسخين الشديد (142°م، > 16 ثانية)، ومع ذلك فإن بعض البروتينازات الجرثومية يمكن أن تظل محتفظة بفعاليتها حتـــى بعد التعرض المديد للحرارة (142°م، 6 دقيقة).

4.10 المراجع

Aimutis, W.R., Eigel, W.N.: Identification of λ-casein as plasmin-derived fragments of bovine α-casein. J. Dairy Sci. *65*, 175 (1982)

Badings, H.T., De Jong, C., Dooper, R.P.M., De Nijs, R.C.M.: Rapid analysis of volatile compounds in food products by purge- and cold-trapping/capillary gas chromatography. In: Progress in flavor research 1984 (Ed.: Adda, J.), p. 523, Elsevier Science Publ., Amsterdam. 1985

Bottazzi, V.: Other fermented dairy products. In: Biotechnology (Eds.: Rehm, H.-J., Reed, G.), Vol. 5, p. 315, Verlag Chemie: Weinheim. 1983

Bringe, N.A., Kinsella, J.E.: The effects of pH, calcium chloride and temperature on the rate of acid coagulation of casein micelles. Am. Dairy Sci., Annual Meeting, 23–26 June, Davis, CA. (1986)

Burghalter, G., Steffen, C., Puhan, Z.: Cheese, processed cheese, and whey. In: Ullmann's Enzyclopedia of Industrial Chemistry. 5th Edition, Volume A6 (Eds.: F.T. Campbell, R. Pfefferkorn, J.F. Rounsaville) Verlag Chemie, Heidelberg, 1986, pp. 163

Creamer, L.K., Richardson, T., Parry, D.A.D.: Secondary structure of bovine α_{s1}- and β-casein in solution. Arch. Biochem. Biophys. *211*, 689 (1981)

Czerny, M., Schieberle, P.: Influence of the polyethylene packaging on the adsorption of odour-active compounds from UHT-milk. Eur. Food Res. Technol. 2007, in press

Dalgleish, D.G.: Coagulation of renneted bovine casein micelles: dependence on temperature, calcium ion concentration and ionic strength. J. Dairy Res. *50*, 331 (1983)

Davies, F.L., Law, B.A.: Advances in the microbiology and biochemistry of cheese and fermented milk. Elsevier Appl. Science Publ., London. 1984

Dirks, U., Reimerdes, E.H.: Analytik von Gangliosiden unter besonderer Berücksichtigung der Milch. Z. Lebensm. Unters. Forsch. *186*, 99 (1988)

Eigel, W.N., Butler, J.E., Ernstrom, C.A., Farrell Jr., H.M., Harwalkar, V.R., Jenness, R., Whitney, R.McL.: Nomenclature of Proteins of Cow's Milk: Fifth Revision, J. Dairy Sci. *67*, 1599 (1984)

Gobbetti, M., Stepaniak, L., De Angelis, M., Corsetti, A., Di Cagno, R.: Latent bioactive peptides in milk proteins: Proteolytic activation and significance in dairy processing. Crit. Rev. Food Sci. Nutr. *42*, 223 (2002)

Großklaus, R.: Pro- und Präbiotika. In: Workshop "Moderne Ernährung-Lifestyle". Werkstattbericht 5 der Stockmeyer Stiftung für Lebensmittelforschung, Eigenverlag Kuratorium der Stockmeyer Stiftung, Sassenberg-Füchtorf, 1999, p. 21

Henle, T., Walter, H., Krause, I., Klostermeyer, H.: Efficient determination of individual *Maillard* compounds in heat-treated milk products by amino acid analysis. Int. Dairy Journal *1*, 125 (1991)

Juriaanse, A.C., Herrtje, J.: Microstructure of shortenings, margarine and butter – a review. Food Microstructure *7*, 181 (1988)

Kaiser, K.-P., Belitz, H.-D., Fritsch, R.J.: Monitoring Cheddar cheese ripening by chemical indices of proteolysis. 2. Peptide mapping of casein fragments by reverse-phase high-performance liquid chromatography. Z. Lebensm. Unters. Forsch. *195*, 8 (1992)

Kessler, H.G.: Lebensmittel- und Bioverfahrenstechnik. Molkereitechnologie. 3. Auflage. Verlag A. Kessler: Freising. 1988

Kinsella, J.E., Hwang, D.H.: Enzymes of Penicillium roqueforti involved in the biosynthesis of cheese flavor. Crit. Rev. Food Sci. Nutr. *8*, 191 (1977)

Kosikowski, F.V.: "Cholesterol-free" milks and milk products: Limitations in production and labeling. Food Technol. *44* (11), 130 (1990)

Kubickova, J., Grosch, W.: Quantification of potent odorants in Camembert cheese and calculation of their odour activity values. Int. Dairy J. *8*, 17 (1998)

Moran, N., Schieberle, P.: On the role of aroma compounds for the creaminess of dairy products. Deutsche Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie, Report 2006, p. 186

Nielsen, S.S.: Plasmin system and mircrobial proteases in milk: characteristics, roles and relationship. J. Agric. Food Chem. *50*, 6628 (2002)

Nursten, H.: The flavour of milk and dairy products: I. Milk of different kinds, milk powder, butter and cream. Int. J. Dairy Technol. *50*, 48 (1997)

Oh, S., Richardson, T.: Genetic engeneering of bovine χ-casein to enhance proteolysis by chymosin. In: Interactions of Food Proteins (Eds.: N. Parris, R. Barford) ACS Symp. Ser. *454*, 195 (1991)

Olivecrona, T., Bengtsson, G.: Lipase in milk. In: Lipases (Eds.: Borgström, B., Brockman, H.L.), p. 205, Elsevier Science Publ., Amsterdam. 1984

Ott, A.; Fay, L.B., Chaintreau, A.: Determination and

Seifu, E., Buys, E.M., Donkin, E.F.: Significance of the lactoperoxidase system in the dairy industry and its potential applications: a review. Trends Food Sci. Technol. *16*, 137 (2005)

Stein, J.L., Imhof, K.: Milk and dairy products. In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition, Volume A16 (Eds.: B. Elvers, S. Hawkins, G. Schulz) Verlag Chemie, Heidelberg, 1990, pp. 589

Swaisgood, H.E.: The Caseins. Crit. Rev. Food Technol. *3*, 375 (1972/73)

Thomas, M.E.C., Scher, J., Desobry-Banon, S., Desobry, S.: Milch powders ageing: Effect on physical and functional properties. Crit. Rev. Food Sci. Nutr. *44*, 297 (2005)

Timm, F.: Speiseeis. Verlag Paul Parey: Berlin. 1985

Vedamuthu, E.R., Washam, C.: Cheese. In: Biotechnology (Eds.: Rehm, H.-J., Reed, G.), Vol. 5, p. 231. Verlag Chemie: Weinheim. 1983

Walstra, P., Jenness, R.: Dairy chemistry and physics. John Wiley & Sons. New York. 1984

origin of the aroma impact compounds of yoghurt flavor. In: Flavour perception. Aroma evaluation (Eds.: H.P. Kruse, M. Rothe) Universität Potsdam, 1997, p. 203

Payens, T.A.J.: Casein micelles: the colloid-chemical approach. J. Dairy Res. *46*, 291 (1979)

Preininger, M., Warmke, R., Grosch, W.: Identification of the character impact flavour compounds of Swiss cheese by sensory studies of models. Z. Lebensm. Unters. Forsch. *202*, 30 (1996)

Riccio, P.: The proteins of the milk fat globule membrane. Trends Food Sci. Technol. *15*, 458 (2004)

Schieberle, P., Gassenmeier, K., Guth, H., Sen, A., Grosch, W.: Character impact odour compounds of different kinds of butter. Lebensm. Wiss. Technol. *26*, 347 (1993).

Schieberle, P., Heiler, C.: Influence of processing and storage on the formation of the metallic smelling (E,Z)-2,6-nonadienol in buttermilk. In: Flavour perception – Aroma evaluation (Eds.: H.P. Kruse, M. Rothe), Universität Potsdam, 1997, pp. 213

11. البـــيض Eggs

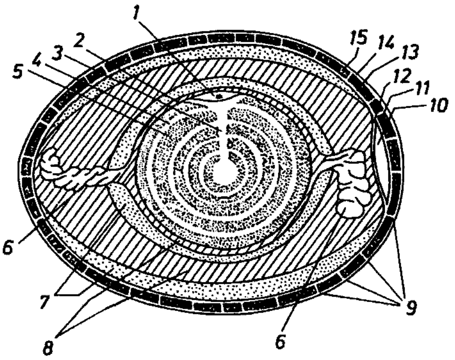
1.11 تمهيد Foreword

استعمل الإنسان البيض غذاءً له منذ القدم، ويعد البيض أحد الأطعمة القليلة التـــي تجود بها الطبيعة التـــي تتصف بأنها طعام كامل البروتين تقريباً إلى جانب المغذيات الأخرى. والبيض طعام سهل الهضم، يقدم جزءاً لا يستهان به من المغذيات الضرورية يومياً لنمو الجسم والحفاظ على نسجه. يستخدم البيض بطرائق عدة في كل من صناعة الأغذية وفي المنـــزل. ويعد بيض الدجاج الأكثر أهمية، أما بيوض الطيور الأخرى (الأوز والبط والنورس البحري والسمّان والزرقاق) فتأتـــي بالأهمية في المرتبة الثانية. وهكذا فإنّ كلمة (بيض) بدون لاحقة تشير إلى بيض الدجاج، حيثما يرد في هذا الفصل، يبين (الجدول 1.11) بعض المعطيات بشأن الإنتاج العالمي للبيض.

2.11 البنية والخواص الفيزيائية والتركيب Structure, Physical Properties and Composition

1.2.11 ملخص عام General Outline

يحيط بالبيضة (الشكل 1.11) قشرة كلسية مسامية ثخانتها بحدود 0.2-0.4 ملم وتتصف قشرة بيض الدجاج بأنها ذات لون أبيض مصفر ضارب إلى السمرة، وبيض البط مخضر إلى أبيض، أما ألوان أغلب بيوض الطيور البرية فتتميز بأنها منقطة. تُبطن القشرة من الداخل بغشاءين اثنين ملتصقين (داخلي وخارجي). ينفصل الغشاءان عند الطرف العريض للبيضة مشكلين بذلك حيّزاً للهواء يسمى خلية الهواء. يبلغ قطر خلية الهواء 5 ملم تقريباً في البيض الطازج، لكنه يزداد حجماً مع التخزين وبالتالي يمكن استخدامه لتعيين عمر البيضة. يتصف بياض البيض (الألبومين) بأنه سائل مائي بلون أقرب إلى لون القش وبقوام هلامي، مكون من أجزاء ثلاثة تختلف في لزوجتها الواحد عن الآخر. ويحيط الألبومين بالجزء الداخلي من البيضة أي المح، ويحيط بالمح عن قرب طبقة رقيقة لكنها مكتترة من الألبومين (طبقة الكلازة، الدعامة) وهي تتفرع على الجوانب المعاكسة للمح إلى دعامتين تمتدان إلى داخل الألبومين الثخين.



الشكل 1.11: مقطع عرضانـــي لبيضة دجاج – تمثيل ترسمي. مح البيضة: 1: قرص الإنتاش (الغشاء المنتش)، 2: غشاء المح، 3: المختبأ، 4: طبقة من المح الفاتح اللون، 5: طبقة من المح الغامق اللون، 6: البردة، 7: هلام بياض البيضة (الألبومين) الرقيق، 8: هلام الألبومين الثخين، 9: المسامات، 10: خلية الهواء، 11: غشاء القشرة، 12: غشاء البيضة الداخلي، 13: سطح القشرة ملتصقاً بالطبقة الحَلَميّة، 14: الجليدة، 15: الطبقة الكلسية الاسفنجية.

الجدول 1.11: إنتاج البيض، 2006 (1000t)[a]

القارة	بيض الدجاج	أنواع البيض الأخرى
العالم	61,111	5421
أفريقيا	2224	7
أمريكا، الوسط	2302	–
أمريكا، الشمالية	5760	–
أمريكا، الجنوبية والكاريبـــي	5715	76
آسيا	37,162	5256
أوروبا	10,021	79
استراليا	230	3

البلد	بيض الدجاج	البلد	أنواع البيض الأخرى
الصين	25,326	الصين	4529
الولايات المتحدة الأمريكية	5360	تايلاند	310
الهند	2604	أندونيسيا	202
اليابان	2497	البرازيل	75
روسيا الاتحادية	2100	الفلبين	72
مكسيكو	2014	أوزبكستان	48
البرازيل	1675	روسيا الاتحادية	31
أندونيسيا	932	جمهورية كوريا	28
فرنسا	850	بنغلادش	26
إسبانيا	850	المملكة المتحدة	16
أوكرانيا	819	Σ(%)[b]	98
تركيا	753		
Σ(%)[b]	75		

[a] بما فيها البيض المستخدم للتفقيس

[b] الإنتاج العالمي = 100%

الجدول 2.11: متوسط تركيب بيض الدجاج

الجزء	النسبة المئوية من الوزن الكلي	المادة الجافة (%)	البروتين (%)	الدسم (%)	السكريات (%)	المعادن (%)
القشرة	10.3	98.4	3.3[a]			95.1
بياض البيض	56.9	12.1	10.6	0.03	0.9	0.6
صفار البيض (المح)	32.8	51.3	16.6	32.6	1.0	1.1

[a] معقد عديد السكاريد المخاطي

وتبدو الدعامتان كأنهما عقدتا حبل مفتول مع عقارب الساعة عند الطرف الكبير الواسع للبيضة وعكس عقارب الساعة عند الطرف الضيق الصغير. وهما يقومان بدور المرساة التـــي تبقي المح في موضعه في المركز وتبقى الكلازتان في البيضة المفتوحة مع المح. يتوضع قرص الإنتاش (الغشاء المنتش) أعلى المختبأ بشكل مضرب (هراوة) على أحد جانبـــي المح. يتألف المح من طبقات متناوبة من مادة غامقة اللون وأخرى فاتحة مرتبة تمركزياً.

يبلغ متوسط وزن بيضة الدجاجة 58 غ، ومكوناها الرئيسية هي الماء بنسبة (~74%) والبروتين (~12%) والشحميات (~11%). يضم (الجدول 2.11) نسب أجزاء البيضة الرئيسية الثلاثة، المح والبياض والقشرة والمكونات الأهم الأخرى. يعطي (الجدول 3.11) تركيب البيضة كاملة، بياضها والمح فيها، من الحموض الأمينية.

الجدول 3.11: تركيب كل من البيضة الكاملة وبياض البيض وصفاره من الحموض الأمينية (غ/100 من الجزء المأكول)

الحمض الأميني	البيضة كاملة	البياض	الصفار
Ala	0.71	0.65	0.82
Arg	0.84	0.63	1.13
Asx	1.20	0.85	1.37
Cys	0.30	0.26	0.27
Glx	1.58	1.52	1.95
Gly	0.45	0.40	0.57
His	0.31	0.23	0.37
Ile	0.85	0.70	1.00
Leu	1.13	0.95	1.37
Lys	0.68	0.65	1.07
Met	0.40	0.42	0.42
Phe	0.74	0.69	0.72
Pro	0.54	0.41	0.72
Ser	0.92	0.75	1.31
Thr	0.51	0.48	0.83
Trp	0.21	0.16	0.24
Tyr	0.55	0.45	0.76
Val	0.95	0.84	1.12

2.2.11 القشرة Shell

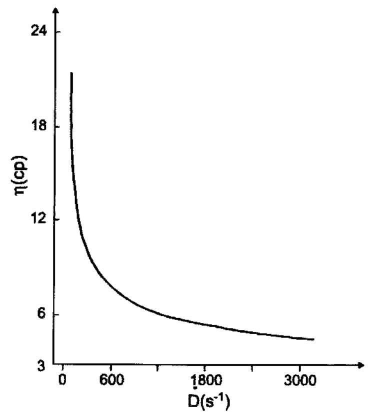
تتألف قشرة البيضة من بلورات الكالسيت متوضعة في منسج عضوي أو شبكة داخلية الحبك من ألياف من البروتين مع كتل كروية (معقد بروتين وعديد السكريد المخاطي) بنسبة تساوي 1:50، بالإضافة إلى مقادير ضئيلة من كربونات المغنزيوم والفسفات.

تنقسم بنية القشرة إلى أجزاء أربعة: الجليدة والطبقة الاسفنجية والطبقة الحلمية والمسامات. يتصف غلاف القشرة الخارجي بأنه طبقة من البروتين لزجة شفافة رقيقة جداً (10 μm) تدعى الجليدة، أما الطبقة الاسفنجية الكلسية فهي منسوج يؤلف ثلثي ثخانة القشرة، يقع أسفل الجليدة الرقيقة. وتتكون الطبقة الحلمية من طبقة رقيقة مضغوطة من جسيمات تشبه الأزرار يلتصق بها ويحصرها من أحد الجانبين الطبقة الاسفنجية ويلاصق الجانب الآخر بشكل وثيق السطح الخارجي لغشاء القشرة. يتألف غشاء القشرة من طبقتين (ثخانتهما 48 و22 μm على التوالي)، تعد كل منهما شبكة محبوكة من ألياف عديد السكاريد والبروتين. تلتصق الطبقة الخارجية بالطبقة الحلمية وتبدو قنوات المسامات الدقيقة التي تمتد عبر القشرة على شكل فتحات مدورة دقيقة (7000-17,000 فتحة في البيضة الواحدة). يختم بروتين الجليدة جزئياً هذه المسامات لكن تبقى نفيذة للغازات غير أنها تمنع دخول المكروبات.

3.2.11 الألبومين (بياض البيض) Albumen (Egg White)

الألبومين هو محلول مائي من مختلف البروتينات بنسبة 10%، مع مكونات أخرى لكن بمقادير جد زهيدة. لا يختلف الألبومين الثخين الشبيه بالجلاتين عن الألبومين الرقيق (قارن الشكل 1.11) سوى بمحتواه الزائد بأربعة أضعاف من الأوفوموسين. يعد الألبومين مانعاً من البلاستيك الكاذب وتعتمد لزوجته على قوة القص (الشكل 2.11)، ويبلغ توتره السطحي (محلول 12.5%، pH 7.8، 24°م) مقدار $49.9\ dynes\ cm^{-1}$. تساوي pH ألبومين البيضة الطازجة 7.6-7.9 ثم تزداد

حتـــى 9.7 أثناء التخزين، وسبب ذلك انتشار CO_2 المستحلل عبر القشرة. وتعتمد الزيادة على كل من الزمن ودرجة الحرارة، مثلاً بلغت pH مقدار 9.4 بعد تخزين دام 21 يوماً في 3-35°م.



الشكل 2.11: لزوجة بياض البيض، n كما يؤثر فيها معدل القص D، في 10°م (بحسب *Stadelman*، 1977)

1.3.2.11 البروتينات Proteins

يحتوي (الجدول 4.11) على قائمة ببروتينات الألبومين الأهم مرتبة حسب وفرتها في بياض البيض.

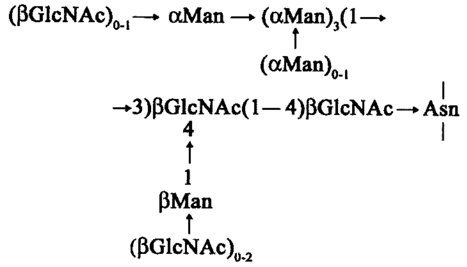
ويعرض (الجدول 5.11) مكونات البروتينات السكرية من الكربوهيدرات. تمتلك عدة بروتينات ألبومين فعالية حيوية (الجدول 4.11) أي كإنزيمات (مثال ليزوزيم) ومثبطات الإنزيم (مثلاً مخاطانـــي البيض ومثبط البيض) وعوامل تكوين المعقدات لبعض متممات الإنزيم (مثلاً فلافوبروتين، أفيدين). يمكن أن تكون الفعاليات البيولوجية ذات صلة بوقاية البيضة من الفساد الجرثومي. يمكن فصل بروتين بياض البيض بسهولة: يعامل الألبومين بما يساويه حجماً من محلول سلفات الأمونيوم المشبع، فيترسب جزء الغلوبولين سوية مع الليزوزيم ومخاطانـــي البيض والغلوبولينات الأخرى، بينما يبقى الجزء الأكبر من بياض البيض في المحلول. يتكون جزء من الألبومين هذا من ألبومين البيض والكونالبومين ومخاطانـــي البيض. يمكن المضي قدماً في فصل هذه الأجزاء بتقنية كروماتوغرافيا التبادل الأيونـــي.

1.1.3.2.11 ألبومين البيض (الآح) Ovalbumin

يعد هذا بروتين الألبومين الرئيسي، وكان *Hofmeister* أول من تمكن من بلورته في 1890. وهو بروتين سكري فسفوري مع 3.2% من السكريات (الجدول 5.11) و(0-2) مول من حمض الفسفور المرتبط بالسيرين لكل مول من البروتين (مكونات ألبومين البيض هي A_3، A_2 و A_1 بنسب تقريبية 3 و12 و85% على التوالي).

يتكون ألبومين البيض (الآح) من سلسلة ببتيد ذات 385 ثمالة حمض أمينـــي، وله وزن جزيئي $M_r = 42,699$ ويحتوي أربع مجموعات تيول وعلى مجموعة ثنائي سلفيد واحدة. تقع مجموعات حمض الفسفور لدى Ser-68 وSer-344. يتشكل أثناء تخزين البيض، S-ألبومين البيض الأكثر ثباتاً حرارياً (درجة حرارة تخثره 92.5°م) من البروتين الأصل (درجة حرارة التخثر 84.5°م)، ويحتمل أن يكون ذلك بتبادل الثيول - ثنائي السلفيد. ويزداد المحتوى من S-ألبومين البيض من 5% في البيض الطازج إلى 81% في البيض المخزون بارداً مدة ستة شهور. يرتبط جزء السكريات بـــ Asn-292 حسب التسلسل:

–Glu–Lys–Thr–Asn–Leu–Thr–Ser – مع بنية محتملة كما يلي:



(1.11)

الجدول 4.11: بروتينات بياض البيض (الآح)

البروتين	النسبة المئوية من البروتين الكلي[a]	درجة حرارة التمسخ م°	الوزن الجزيئي (kdal)	نقطة التساوي الكهربائي (pH)	ملاحظات
ألبومين البيض (الآح)	54	84.5	44.5	4.5	
كونالبومين (اوفوترانسفرين)	12	61.5	76	6.1	يمكنه ربط أيونات المعادن
مخاطي البيض	11	70.0	28	4.1	مثبط البروتيناز
أوفوموسين	3.5		$10^6 \times 8.3\text{-}5.5$	5.0-4.5	يثبط التراص الدموي الحموي
ليزوزيم (غلوبولين البيض G_1)	3.4	75.0	14.3	10.7	N-أستيل ميوراميداز
غلوبولين البيض G_2	4	92.5	45-30	5.5	عميل إرغاء جيد
غلوبولين البيض G_3	4			5.8	
فلافو بروتين	0.8		32	4.0	يربط الريبوفلافين
غليكوبروتين البيض	1.0		24	3.9	
ماكروغلوبولين البيض	0.5		900-760	4.5	يثبط السيرين والسيستين
مثبط البيض	1.5		49	5.1	مثبط البروتيناز
افيدين	0.05		68.3[b]	9.5	يربط البيوتين
سيستاتين (مثبط الفيسين)	0.05		12.7	5.1	يثبط السيستين ببتيداز

[a] أعطيت القيم المتوسطة

[b] أربعة أضعاف 15.6 kdal + بالتقريب 10% من السكريات

الجدول 5.11: تركيب السكريات لبعض البروتينات السكرية في بياض بيض الدجاج من

البروتين	السكريات (%)	المكونات مول/مول بروتين Gal	Man	Glc-N	Gal-N	حمض الزيالك
ألبومين البيض (الآح)	3.2		5	3		
مخاطي البيض	23	2	7	23		1
مخاطين البيض[a]	13	21	46	63	6	7
غليكوبروتين البيض	31	6	12	19		2
مثبط البيض (A)	9.2		10[b]	14		0.2
أفيدين[c]	10		(5)4	3		

[a] تحتوي إلى جانب السكريات، 15 مولاً من حمض الكبريت المؤستر لكل مول من البروتين

[b] مجموع Man + Gal

[c] المعطيات لكل وحدة تحتية (16 kdal)

يتمسخ ألبومين البيض بسهولة نسبية، مثلاً بخض محلوله المائي أو بخفقه، وهو تمسخ طور بيني يحدث بنشر طيات جزيئات البروتين ثم تكدسها.

2.1.3.2.11 كونالبومين (ترنسفرين البيض) Conalbumin (Ovotransferrin)

تتماثل ثمالات الكونالبومين وترانسفرين المصل في الدجاج. وخلافاً لألبومين البيض، لا يتمسخ هذا البروتين لدى الطور البيني لكنه يتخثر في درجات الحرارة الأدنى. يتكون كونالبومين من سلسلة ببتيد واحدة ويحتوي وحدة قليل سكريد مكونة من أربع ثمالات مانوز وثمانية من ثمالات N-أستيل غلوكوزأمين.

ويعد ربط أيونات المعادن (2 مول من Mn^{3+}، Fe^{3+}، Cu^{2+} أو Zn^{2+} لكل مول من البروتين) لدى pH 6 أو يزيد هو خاصية مميزة للكونالبومين. يبين (الجدول 6.11) قمم الامتصاص لبعض من المعقدات، ويعزى تلوّن الاحمرار في لون منتجات البيض في بعض الأحيان أثناء التصنيع إلى معقد الحديد - الكونالبومين. يكون تفكك هذا المعقد كاملاً عند pH دون 4، ويتضمن الربط بالمعدن ثمالات التيروزين والهستدين. وتؤدي ألكلة 10 إلى 14 ثمالة هستدين ببروموآسيتات أو نترنة ثمالات التيروزين برباعي نتروميتان إلى إزالة مقدرته على ربط الحديد. يمتلك الكونالبومين المقدرة على إعاقة نمو المكروبات.

الجدول 6.11: معقدات الكونالبومين مع المعادن

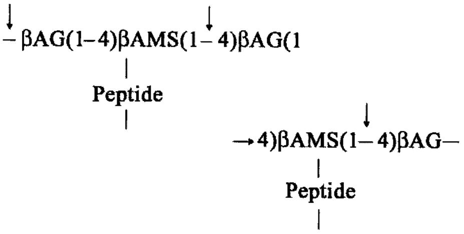
أيون المعدن	أعظيمة λ (nm)	ε ($l\ mol^{-1}\ cm^{-1}$)	لون المعقد
Fe^{3+}	470	3280	ضارب إلى الزهري
Cu^{2+}	440	2500	أصفر
	670	350	
Mn^{2+}	429	4000	أصفر

3.1.3.2.11 مخاطاني البيض Ovomucoid

يظهر التحليل بكروماتوغرافيا التبادل الأيوني أو الرحلان الكهربائي شكلين أو ثلاثة أشكال لهذا البروتين التي تختلف في الظاهر، في محتواها من حمض الزياليك. ويتكون جزء السكريات (الجدول 5.11) من ثلاث وحدات من قليلة السكريد مرتبطة بالبروتين عبر ثمالات الاسبراجين. يمتلك البروتين 9 روابط ثنائية السلفيد (الدي سلفيد) وبالتالي فهو ثابت ضد التخثر الحراري، وبالتالي يمكن عزله من الطافي على محلول الألبومين المتخثر بالحرارة، ثم يرسب بعدئذ بإضافة الكحول أو الأسيتون. يثبط مخاطاني البيض فعالية التربسين البقري ولكنه لا يؤثر في فعالية التربسين البشري ونسب عناصر بنيته النظامية عالية (26% من حلزون-α و46% من البنية-β و10% من لفة-β).

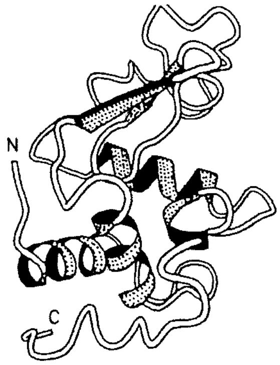
4.1.3.2.11 الليزوزيم (غلوبولين البيض G1) Lysozyme (Ovoglobulin G1)

يتوزع الليزوزيم بشكل واسع، وإلى جانب بياض البيض يوجد في كثير من نسج الحيوان ومفرزاته، وفي نضحات حليب (لاتيكس) بعض النباتات وفي بعض الفطور. ويعد هذا البروتين بمكوناته الثلاثة المعروفة، إنزيم N-أستيل مورامبداز الذي يحلمه جدران الخلية في الجراثيم الإيجابية - الغرام (ميورين؛ AG = N-أستيل غلوكوزأمين، AMA = N-أستيل حمض الميوراميك؛ ← = هجمة ليزوزيم):



(2.11)

يتألف الليزوزيم من سلسلة ببتيد ذات 129 ثمالة حمض أميني وأربع روابط ثنائي سلفيد وقد عينت بنيته الرئيسية (الجدول 7.11) وبنيته الثالثية (الشكل 3.11).



الشكل 3.11: البنية الثالثية لليزوزيم مأخوذاً من بياض بيضة الدجاج (بحسب *McKenzir* و*White*، 1991)

5.1.3.2.11 غلوبولين البيض G2 وG3 Ovoglobulins

هذان النوعان من البروتينات عاملا رغوة جيدان.

6.1.3.2.11 أوفوموسين Ovomucin

يمكن لهذا البروتين، الذي يعرف له ثلاثة مكونات، أن يشكل بنـــى ليفية وبالتالي يمكنه الإسهام في ازدياد لزوجة الألبومين، لاسيما لزوجة بياض البيض الشبيه بالهلام (انظر بنية البيضة في الشكل 1.11)، حيث يوجد بتركيز يزيد بأربعة أضعاف مما هو عليه في أقسام الألبومين الرقيق.

فصل الأوفوموسين إلى قسمين: القسم α-منخفض السكريات (محتواه من السكريات نحو 15%)، والقسم β-عالي السكريات (محتواه من السكريات نحو 50%)، ويبدو أنه مترابط بعديد السكريدات. أعطي تركيب أجزاء السكريات فيه في الجدول 5.11 ويتصف الأوموفوسين بثباته تجاه الحرارة، وهو يشكل معقداً مع الليزوزيم غير ذواب في الماء. ويعتمد تفكك المعقد على قيمة الـــ pH، ويفترض أنه ذو أهمية في ترقق بياض البيض إبان التخزين.

7.1.3.2.11 فلافوبروتين (بروتين فلافينـــي) Flavoprotein

يرتبط هذا البروتين بشكل وثيق بالريبوفلافين ومن المحتمل أنه يسهل انتقال تميم الإنزيم هذا من مصل الدم إلى البيضة.

8.1.3.2.11 مثبط البيض Ovoinhibitor

مثبط البيض هو مثبط بروتيناز مثله في ذلك مثل مخاطانـــي البيض، وهو يثبط فعاليات التربسين والكيموتربسين وبعض البروتينازات ذات المنشأ الجرثومي. أعطي تركيبه من السكريات في الجدول 5.11.

9.1.3.2.11 الأفيدين Avidin

الأفيدين هو بروتين سكري أساسي (الجدول 5.11). عين تسلسل الحمض الأمينـــي فيه. وتجدر الإشارة إلى اكتشاف أن 15 موقعاً (12% من التسلسل الكلي، الجدول 7.11) هي مماثلة لتلك في الليزوزيم. والأفيدين هو مربوع مكون من أربع وحدات تحتية، ترتبط كل منها بمول واحد من البيوتين، ويبلغ قيمة ثابت تفارق معقد الأفيدين – البيوتين عند pH 5.0،

$k_{-1}/k_1 = 1.3 \times 10^{-15}$ mol/l، أي أنه شديد الانخفاض. وقيمة كل من الطاقة الحرة والانتالبية الحرة في تشكل المعقد هي: $\Delta G = -$ 85 kJ/mol و$\Delta H = -90$ kJ/mol، على التوالي. يكون الأفيدين، بشكله في بياض البيض، خلواً من البيوتين ويفترض أن له دوراً مثبطاً للبكتريا. ومما يجدر ذكره وجود بروتين ذي صلة بربط البيوتين (ستربتافيدين) في ذرية المتسلسلة *Steptomyces spp.*، له خاصيات مضاد حيوي.

الجدول 7.11: تسلسل الحمض الأميـــني في الأفيدين (1) والليزوزيم (2)[a]

1)		Ala	Arg	Lys	*Cys*	Ser	*Leu*	Thr	Gly	Lys	Trp
2)	Lys Val	Phe	Gly	Arg	*Cys*	Glu	*Leu*	Ala	Ala	Ala	Met
1)		Thr	Asn	Asp	Leu	Gly	Ser	*Asn*[b]	Met	Thr	Ile
2)		Lys	Arg	His	Gly	Leu	Asp	*Asn*[b]	Tyr	Arg	Gly
1)		Gly	Ala	Val	Asn	Ser	Arg	Gly	Glu	Phe	Thr
2)		Tyr	Ser	Leu	Gly	Asn	Trp	Val	Cys	Ala	Ala
1)		Gly	Thr	Tyr	Ile	Thr	Ala	Val	*Thr*	Ala	Thr
2)		Lys	Phe	Glu	Ser	Asn	Phe	Asn	*Thr*	Glu	Ala
1)		Ser	*Asn*	Glu	Ile	Lys	Glu	Ser	Pro	Leu	His
2)		Thr	*Asn*	Arg	Asn	Thr	Asp	Gly	Ser	Thr	Asp
1)		Gly	Thr	Glu	Asn	Thr	*Ile*	*Asn*	Lys	*Arg*	Thr
2)		Tyr	Gly	Ile	Leu	Glu	*Ile*	*Asn*	Ser	*Arg*	Trp
1)		Gln	Pro	Thr	Phe	*Gly*	Phe	*Thr*	Val	Asn	Trp
2)		Trp	Cys	Asn	Asp	*Gly*	Arg	*Thr*	Pro	Gly	Ser
1)		Lys	Phe	Ser	Glu	Ser	Thr	Thr	Val	Phe	Thr
2)		Arg	Asn	Leu	Cys	Asp	Ile	Pro	Cys	Ser	Ala
1)		Gly	Gln	Cys	Phe	Ile	Asp	Arg	Asn	Gly	Lys
2)		Leu	Leu	Ser	Ser	Asp	Ile	Thr	Ala	Ser	Val
1)		Glu	Val	Leu	*Lys*	Thr	Met	Trp	Leu	Leu	Arg
2)		Asn	Cys	Ala	*Lys*	Lys	Ile	Val	Ser	Asp	Gly
1)		Ser	Ser	Val	*Asn*	Asp	Ile	Gly	Asp	Asp	*Trp*
2)		Asp	Glu	Met	*Asn*	Ala	Trp		Val	Ala	*Trp*
1)		Lys	Ala	Thr	*Arg*	Val	*Gly*	Ile	Asn	Ile	Phe
2)		Arg	Asn	Arg	*Cys*	Lys	*Gly*	Thr	Asp	Val	Gln
1)		Thr	Arg	Leu	*Arg*	Thr	Gln	Lys	Glu		
2)		Ala	Trp	Ile	*Arg*	Gly	Cys	Arg	Leu		

[a] الخط المائل، الحمض الأمينـــي ذاته في 1 و2

[b] مركز ربط السكريات

10.1.3.2.11 السيستاتين (مثبط الفيسين) Cystatin (Ficin Inhibitor)

يتكون السيستاتين C في بيضة الدجاج من سلسلة ببتيد واحدة ذات 120 ثمالة حمض أمينـــي تقريباً (M_r 12,700). ويختلف الزميران (المتصاوغان) المعروفان في نقطة التساوي الكهربائي (pI 5.6 وpI 6.5) وخواصهما المناعية. يثبط هذا المركب ببتيدازات السيستئين الداخلية كالفيسين والبابين، فضلاً عن تثبيط كل من الكاثبسين B وH وL وثنائي ببتديل الببتيداز I.

2.3.2.11 المكونات الأخرى Other Constituents

1.2.3.2.11 الشحميات Lipids

يعد محتوى الألبومين من الشحميات هاملاً (0.03%).

2.2.3.2.11 السكريات Carbohydrates

تكون السكريات (1% تقريباً) مرتبطة جزئياً بالبروتين (0.5% تقريباً)، وجزئياً حرة (0.4-0.5%). تشمل السكريات الحرة

الغلوكوز (98%) والمانوز والغالاكتوز وأربينوز والكزيلوز والريبوز والديوكسي ريبوز، وتبلغ حصيلتها 0.2-2.0 ملغ/100غ من بياض البيض. وليس من وجود لقليل السكريد أو عديد السكريدات. وقد سلف ذكر السكريات المرتبطة مع البروتينات (قارن 1.3.2.11، الجدول 5.11)، ويسود كل من المانوز والغالاكتوز والغلوكوزأمين، ويوجد أيضاً حمض الزيالك والغالاكتوزأمين.

3.2.3.2.11 المعادن Minerals

يبلغ محتوى البيض من المعادن نحو 0.6%، ويبين (الجدول 8.11) تركيبها.

الجدول 8.11: تركيب البيضة من المعادن

	بياض البيض (%)	مح البيض (%)
الكبريت	0.195	0.016
الفسفور	0.03-0.015	0.980-0.543
الصوديوم	0.169-0.161	0.086-0.026
البوتاسيوم	0.167-0.145	0.360-0.112
المغنـــزيوم	0.009	0.016
الكلسيوم	0.02-0.008	0.262-0.121
الحديد	0.0002-0.0001	0.011-0.0053

4.2.3.2.11 الفيتامينات Vitamins

يلخص الجدول 13.11 محتوى البيضة من مختلف الفيتامينات.

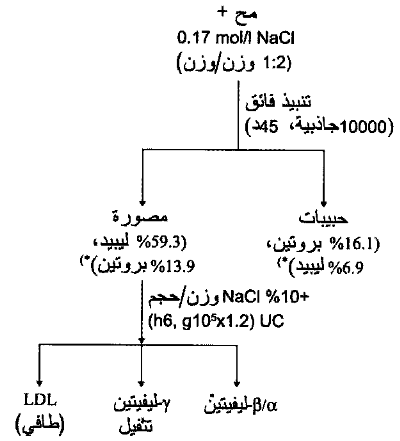
4.2.11 مح البيض Egg Yolk

مح البيض هو مستحلب دسم – في – الماء، وزنه جافاً يبلغ نحو 50%، ويتكون من 65% من الشحميات و31% من البروتينات و4% من السكريات بالإضافة إلى الفيتامينات والمعادن. والمكونات الرئيسية لمح البيض هي LDL (68%، قارن 2.1.5.3)، وHDL (16%)، وليفيتينات (10%)، وفسفيتين (4%). يؤدي انتقال الماء من بياض البيض إلى خفض محتوى المح من المادة الصلبة بنسبة 2-4% أثناء التخزين مدة 1-2 أسبوعاً. ويعد مح البيض مائعاً بلاستيكاً كاذباً غير نيوتونـــي، تعتمد لزوجته على قوى القص المطبقة. أما توتره السطحي فيساوي $0.044\ Nm^{-1}$ (25°م) وpH له تساوي 6.0، وخلافاً لبياض البيض فهو لا يزيد إلا بقدر زهيد (6.4-6.9) حتـــى بعد مضي زمن تخزين طويل. يحتوي المح على جسيمات متباينة في الحجم تصنف إلى مجموعتين:

- *قطيرات المح* ولها حجم شديد التغير، يتراوح قطرها بين 20-40µm، وهي تشبه قطيرات الدسم، وتغلب الشحميات على تكوينها وإن بعضاً منها له غشاء من البروتين. وهي مزيج من البروتينات الشحمية ذات الكثافة الخفيفة (LDL، قارن 2.1.5.3).
- *حبيبات* ذات قطر 1.0-1.3µm أي أنها أصغر كثيراً من قطيرات المح، وهي أكثر تجانساً في قدها لكنها أقل اتساقاً في الشكل. وتتصف بأن لها بنية تحتية وتتكون من البروتينات إلى جانب الشحميات والمعادن.

لعل الخطوات الأولى في تحليل البروتينات التـــي يحتويها مح البيض تقوم على الطريقة التـــي تستخدم لتصنيف البروتينات الشحمية (الفقرة 2.1.5.3)، ففي البدء تفصل الحبيبات بتنبيذ المح المخفف (الشكل 4.11). وهي تتكون من 70% من HDL و12% LDL الذي يماثل LDL المصورة، و16% فسفتين. وتفصل المصورة، بعد إضافة الملح لزيادة الكثافة، كما هو مبين في

الشكل 4.11، بالتنبيذ الفائق إلى LDL الطافي (85% من المصورة) وإلى γ-ليفيتين المتثفل والــ α وβ-ليفيتينات التـــي تبقى في المحلول، فترسب بعدئذٍ بالأجينات.



الشكل 4.11: تمثيل ترسيمي لتجزئة مح البيض. UC: تنبيذ فائق، *) الأعداد: نسب وزن المح الجاف

الجدول 9.11: البروتينات وصميم البروتينات في مح البيض والمصورة (P) والحبيبات (Q) بعد الفصل بالرحلان الكهربائي (SDS-PAGE)

MW (kdal)	P/G	RV	S	بروتين/صميم بروتين
221	P	2.9	2	Apovitellenin VIa
203	P	8.7	1	γ-Livetin + Apovitellenin VI
122	P	7.7	2	Apovitellenin Va
110	G	21.4	1	Apovitellin 3 + 4
93	P	0.6	2	Apovitellenin Vb
85	P	1.6	2	Apovitellenin V
78	G	4.5	1	Apovitellin 5 + 6
73	P	1.5	2	α-Livetin
68	P	3.6	1	Apovitellenin IV
62	P	0.4	1	Apovitellenin IIIa
59	G	1.3		Phosvitin
55	P	10.7	1	α-Livetin/Apovitellenin III
47	G	4.8	2	Apovitellin 7
36	P	2.9	0	β-Livetin
33	P	4.8	0	β-Livetin
31	G	7.6	1	Apovitellin 8
21	P	0.3	2	Apovitellenin IIa
20	P	1.2	2	Apovitellenin II
17	P	9.6	1	Apovitellenin I
5	P	3.3	1	Apolipoprotein CII

[a] جرى نزع الدسم من العينات قبل SDS-PAGE

MW: الوزن الجزيئي، RV: الحجم النسبـــي لمنطقة البروتين، S: الثبات تجاه التسخين (مح البيض مخفف بنسبة 5:1 (وزناً/وزناً) وإضافة 1% (حجماً/حجماً) من محلول NaCl والتسخين إلى 74°م مدة 15 دقيقة)، O: ثابت حرارياً، 1: تخرب جزئي، 2: يتأثر بالحرارة

تسمح التحاليل بالرحلان الكهربائي لعينات خالية من الشحم بالتعرف على البروتينات وصميم البروتينات (بروتينات

شحمية بعد إزالة الشحميات، مثلاً بالاستخلاص بالاسيتون) الموجودة في مح البيض وفي أجزائه. تظهر إحدى التجارب ذات الصلة، التـــي يعرض (الجدول 9.11) نتائجها، أن ثمة 20 منطقة بروتين في مجال الوزن الجزيئي 5 إلى 221 kdal. وتأتـــي خمس عشرة منطقة التـــي تعزى بشكل رئيسي إلى صميم المح، من المصورة (الجدول 9.11)، تفصل الحبيبات إلى فسفتين وأربعة من صميم المح، التـــي تظهر لدى الأوزان الجزيئية 31 و47 و78 و110 kdal. إلا أنه ينبغي أن يؤخذ بالحسبان أن أوزان البروتينات الجزيئية المعينة بالطرائق الفيزيائية (مثلاً بالرحلان الكهربائي أو بالاستشراب (الكروماتوغرافيا) لا تمثل إلاّ القيم التقريبية. ولا يمكن حساب القيم الصحيحة إلا بعد تعيين تسلسل الحمض الأمينـــي. ويبدو صميم المح 3 و4 واضحين كمياً. إلا أن القيم الواردة في الجدول 9.11 ليست سوى تقديرات تقريبية، إذ إنه عندما يلوّن المخطط الرحلانـــي لا تتفاعل البروتينات معطية مردود اللون ذاته، فمثلاً يعطي الجدول 9.11 قيمة للفسفتين أدنـــى كثيراً من الحقيقة. كذلك يظهر الجدول 9.11 الفروق في الثبات الحراري بين البروتينات. يصبح أغلب صميم المح وα-ليفتين غير ذواب بالتسخين، وبالتالي لا يرى في المخطط الرحلانـــي الكهربائي. وعندئذٍ يمكن لبعض البروتينات الشحمية والبروتينات أن تميز بمزيد من الدقة.

1.4.2.11 بروتينات الحبيبات Proteins of Granules

1.1.4.2.11 المحيات الشحمية Lipovitellins

يمثل جزء المح الشحمي البروتينات الشحمية العالية الكثافة (HDL)، ويؤلف الشطر الشحمي فيه 22% من المادة الجافة ويتكون من 35% من ثلاثي الغليسيريدات ونحو 60% من الشحميات الفسفورية ونحو 5% من الكولسترول واستراته (قارن 1.5.3) يمكن فصل المحيات الشحمية بطرائق الرحلان الكهربائي والاستشراب (الكروماتوغرافيا) إلى مكوناتها α- وβ- التـــي تختلف في محتواها من الفسفور المرتبط بالبروتين (0.39 و0.19% من الفسفور، على الترتيب). يتكون α-المح الشحمي من سلسلتـــي عديد الببتيد (M_r 85,000 و111,000)، أما β-المح الشحمي فلا يمتلك سوى سلسلة واحدة (M_r 110,000). وترتبط المحيات برابطة تشاركية بقليلات السكريد المكونة من المانوز والغالاكتوز والغلوكوز أمين وحمض الزيالك. وتعزى خاصية α-المح الشحمي الحمضية الأقوى ليس إلى محتواه الأعلى من حمض الفسفور فحسب، بل أيضاً إلى المحتوى الأعلى من حمض الزيالك، ويشكل الاثنان، α-المح الشحمي وβ-المح الشحمي، بنية رباعية (M_r 420,000)، تتفكك إلى وحدات تحتية عند pH أعلى من 9. يظهر (الجدول 10.11) تركيب هذه المواد من الحمض الأمينـــي. توجد المحيات الشحمية في المح على شكل معقد مع الفسفتين مؤلف من جزيئتين تقريباً من الفسفتين (M_r 32,000) من أجل كل جزيء من المح الشحمي (M_r 420,000). تتصف المحيات الشحمية بأنها صامدة تجاه الحرارة، لكنها ما تلبث أن تفقد هذه الخاصية بعد نزع الشحميات.

2.1.4.2.11 الفسفتين Phosvitin

الفسفيتين هو بروتين فسفوري سكري ذو محتوى عال جداً من حمض الفسفور المرتبط ثمالات السرين. لذلك فهو يماثل في سلوكه متعدد الكهارل (عديد الأنيون) في المحاليل المائية. يعطى الفسفيتين بالرحلان الكهربائي α- وβ-فسفيتين (فسفايتين) وهي كداسة بروتين وزنها الجزيئي 160,000 و190,000 على التوالي. يتفارق (α-فسفايتين) بوجود سلفات دودسيل الصوديوم إلى ثلاث وحدات تحتية مختلفة (M_r 37,500 و42,500 و45,000) ويتفارق β-فسفايتين إلى وحدة تحتية واحدة فحسب (Mr 45,000). يبين الجدول 10.11 بنيته من الحمض الأمينـــي. يعزى حجمه الجزيئي النوعي المتدنـــي 0.545 ml/g إلى الشحن التنافرية العالية على الجزيء. وتوحي نسبة الاحتكاك بوجود الجزيئة على شكل طويل ممتط.

الجدول 10.11: تركيب الفسفتين و α- و β-المحيات الشحمية من الحمض الأميني (%مول)

الحمض الأميني	الفسفتين[a]	α-المح الشحمي	β-المح الشحمي
Gly	2.7	5.0	4.6
Ala	3.6	8.0	7.5
Val	1.3	6.2	6.6
Leu	1.3	9.2	9.0
Ile	0.9	5.6	6.2
Pro	1.3	5.5	5.5
Phe	0.9	3.2	3.3
Tyr	0.5	3.3	3.0
Trp	0.5	0.8	0.8
Ser	54.5	9.0	9.0
Thr	2.2	5.2	5.6
Cys	0.0	2.1	1.9
Met	0.5	2.6	2.6
Asx	6.2	9.6	9.3
Glx	5.8	11.4	11.6
His	4.9	2.2	2.0
Lys	7.6	5.7	5.9
Arg	5.3	5.4	5.6

تظهر مراجعة تسلسل الحمض الأميني فيه تسلسل 6-8 ثمالات فسفوسرين، يتخللها ثمالات حمض أميني أساسية وغيرها، هي النموذج لهذا البروتين:

...Asp —(Pse)$_6$ — Arg — Asp...

...His — His — Arg — (Pse)$_6$ — Arg — His — Lys... (3.11)

أما جزء السكريات فهو قليل سكريد متفرع مؤلف من المانوز (3 ثمالات) والغالاكتوز (3 ثمالات أيضاً)، وN-أستيل غلوكوزأمين (5) وN-أستيل حمض النيورامينيك (2). يرتبط قليل السكريد بالأسبارجين برابطة N-غليكوزيدية. تظهر المعادلة 4.11 تسلسل الحمض الأميني بجوار موضع الارتباط:

...Ser—Asn^{169}—Ser—Gly—(Pse)$_8$—Arg—Ser—
|
كربوهيدرات

—Val—Ser—His—His... (4.11)

يتصف الفسفايتين بأنه صامد جزئياً تجاه الحرارة، ولا يمكن اكتشاف أي تغير، بطريقة الرحلان الكهربائي، بعد 10 دقائق في 110°م. تنـزع الفسفات في 140°م. يحتبس مح البيض المتخثر، بين الحين والآخر، في خثارات البروتينات الأخرى.

يرتبط الفوسفيتين بقوة بالكاتيونات (الهابطات) المتعددة التكافؤ، ويعتمد ذلك على pH وعلى نوع المعدن. يرتبط الحديد في البيض، الموجود بشكل Fe^{3+}، بنسبة 95% بالفسفيتين، وبقوة زائدة تجعل توفره ليكون عنصراً مغذياً محدوداً إلى درجة كبيرة. يكون معقد Fe^{3+} موحوداً والفسفاتين مشبعاً بالحديد بنسبة مولية $Fe/P = 0.5$، مما يوحي بشدة بتشكل معقد خلب يتضمن مجموعتي فسفات من سلسلة الببتيد نفسه لكل ذرة حديد. وبما أن الفسفاتين يأسر الحديد وأيونات المعادن الثقيلة الأخرى، لذلك يمكنه أن يؤازر في تدعيم مضادات التأكسد.

2.4.2.11 بروتينات المصل Plasma Proteins

1.2.4.2.11 الليبوفيتيلينين Lipovitellenin

يستحصل على الليبوفيتيلينين بشكل بروتين شحمي طافي خفيض الكثافة (LDL) بالتنبيذ الفائق للمح المخفف. ويمكن

بوساطة التنبيذ المجزأ فصل عدة مكونات متباينة في كثافتها. ويمثل جزء الشحميات 84-90% من المادة الجافة ويتكون من 74% من ثلاثي الغليسريدات و26% من الشحميات الفسفورية ويغلب على محتوى الأخيرة الفسفاتيدل كولين (نحو 75%) والفسفاتيدل إيتانول أمين (نحو 18%)، إلى جانب السفنغومايلين وشحميات الليزوالفسفورية (نحو 8%)، تظهر إحدى عشرة عصابة في الرحلان الكهربائي لصميم البروتينات (الجدول 9.11).

2.2.4.2.11 الليفيتين Livetin

يمكن فصل جزء البروتين الحبيبي الذواب في الماء هذا بالرحلان الكهربائي إلى -α و-β و-γ-ليفيتين (الجدول 9.11). وقد برهن أن هذه تقابل بروتينات مصل الدم في الدجاج، أي ألبومين المصل و-α_2-البروتين السكري (غليكوبروتين) و-γ-غلوبولين.

الجدول 11.11: شحميات مح البيض

جزء الشحميات	a	b
Triacylglycerols	66	
Phospholipids	28	
Phosphatidyl choline		73
Phosphatidyl ethanolamine		15.5
Lysophosphatidyl choline		5.8
Sphingomyelin		2.5
Lysophosphatidyl ethanolamine		2.1
Plasmalogen		0.9
Phosphatidyl inositol		0.6
Cholesterol, cholesterol esters and other compounds	6	

[a] كنسبة مئوية من الشحميات الكلية

[b] كنسبة مئوية من جزء الشحميات الفسفورية

3.4.2.11 الشحميات Lipids

يحتوي مح البيض 32.6% من الشحميات مبين تركيبها في (الجدول 11.11) توجد هذه الشحميات على شكل بروتينات شحمية سلف ذكرها، لذلك فهي وثيقة الارتباط بالبروتينات في المح.

الجدول 12.11: تركيب الشحميات من الحموض الدسمة في مح البيض – تأثير العلف[a]

الحمض الدسم	زيت السمك (3%)[b]		زيت الصويا (12%)		زيت جوز الهند (10%)	
	I	II	I	II	I	II
10:0	–	–	–	–	7.9	–
12:0	–	–	–	–	40.0	1.0
14:0	–	–	0.1	0.2	18.5	7.5
16:0	23.0	26.8	11.4	24.0	12.5	25.5
16:1	7.9	4.9	–	1.6	–	4.6
18:0	7.0	18.2	5.0	8.6	3.6	8.1
18:1	15.8	31.7	24.5	38.1	10.9	39.3
18:2	4.9	11.3	50.3	33.1	4.9	9.0
18:3	4.4	0.4	7.5	1.4	0.3	0.2
20:4	4.9	1.3	–	1.2	–	–
20:5	9.5	0.4	–	–	–	–
20:1	–	–	0.6	0.2	–	–
22:4	6.2	0.2	–	–	–	–
22:5	7.5	0.5	–	–	–	–
22:6	8.0	4.1	–	0.5	–	–

[a] توزع الحموض الدسمة (% وزناً) في شحميات العلف (I) وفي المح (II)

[b] محتوى العلف من الدسم

يعتمد تركيب الشحميات من الحموض الدسمة على نوع العلف المستخدم (الجدول 12.11) إلا أن مقادير الحموض الدسمة الفردية المدمجة يتباين بدرجات متفاوتة. تؤدي إضافة الدسم الغنية بحمض اللينوليك إلى العلف، مثلاً زيت الصويا، إلى زيادة هامة في هذا الحمض الدسم، وبالمقارنة تسترد آثار زهيدة من الحمض الدسم الرئيسي 10:0 من زيت جوز الهند (الجدول 12.11). كما تظهر في شحميات البيض الحموض الدسمة غير المشبعة كثيراً من النوع ω-3-حموض دسمة (22:6، 20:5) التـــي مصدرها زيت السمك ولكن بنسبة لا توافق محتواها في العلف. وينطبق هذا بشدة على 22:5 (الجدول 12.11). والأبعد من ذلك لوحظ أن نموذج الحمض الدسم في العلف ينعكس بوضوح في جزء الغليسيريدات الثلاثية من شحميات البيض أكثر منه في الشحميات القطبية.

يتألف نحو 4% من شحميات البيض من الستيرولات. والمكون الرئيسي هو الكولسترول (96%) الذي يكون مؤستراً بنسبة 15% بالحموض الدسمة. يبلغ محتوى المح من الكولسترول 2.5% على أساس المواد الصلبة فيه. وباستثناء الدماغ في الثدييات، يتجاوز الكولسترول في نسبته في مح البيض، وبما لا يقاس، جميع الأطعمة الأخرى (قارن 1.2.2.8.3)، وبالتالي يستخدم مؤشراً على إضافة البيض. ويتكون جزء الستيرول بالإضافة إلى الكولسترول، من 7-كولسترول والكامبسترول و-βسيتوسترول و24-مثيلين كولسترول واللانوسترول. إن جودة المنتجات الغذائية التـــي يدخل البيض في تركيبها محكومة بالتأكسد التلقائي للكولسترول (قارن 1.2.2.8.3).

4.4.2.11 المكونات (المقومات) الأخرى Other Constituents

1.4.4.2.11 السكريات Carbohydrates

لا تتجاوز نسبة السكريات في مادة مح البيض الجافة 1%، يرتبط منها نحو 0.2% بالبروتينات. ولا تختلف السكريات الحرة الموجودة بالإضافة إلى الغلوكوز عن أحادية السكريدات الموجودة في بياض البيض (قارن 2.2.3.2.11).

2.4.4.2.11 المعادن Minerals

يبين الجدول 8.11 المعادن الموجودة في مح البيض.

3.4.4.2.11 الفيتامينات Vitamins

يبين الجدول 13.11 الفيتامينات الموجودة في مح البيض.

الجدول 13.11: محتوى الفيتامينات الموجودة في كل من البيض الكامل وبياضه وصفاره (ملغ/100ملغ من الجزء الصالح للأكل)

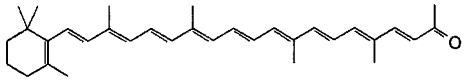
الفيتامين	البيض الكامل	بياض البيض	صفار البيض
Retinol (A)	0.22	0	1.12
Thiamine	0.11	0.022	0.29
Riboflavin	0.30	0.27	0.44
Niacin	0.1	0.1	0.065
Pyridoxine (B_6)	0.08	0.012	0.3
Pantothenic acid	1.59	0.14	3.72
Biotin	0.025	0.007	0.053
Folic acid	0.051	0.009	0.15
Tocopherols	2.3	0	6.5
α-Tocopherol	1.9		5.4
Vitamin D	0.003		0.0056
Vitamin K	0.009		

4.4.4.2.11 مواد الرائحة Aroma Substances

ما تزال مواد الرائحة النموذجية في كل من بياض البيض ومحه مجهولة. ويتسبب بالرائحة السمكية التـي يطلقها البيض الفاسد ثلاثي متيل أمين TMA الذي تعتمد عتبة رائحته على pH (PH 7.9 ،25 μ/kg) لأن الشكل غير المتفارق فقط هو الفعال في الرائحة. يتكون TMA بالتدرك الجرثومي للكولين، مثلاً بالتغذية بوجبة من مسحوق السمك أو طحين الصويا. ولا يتدخل TMA عادة لأنه يتأكسد أنزيمياً إلى أكسيد TMA العديم الرائحة. وقد تصادف في العليقة، مثلاً في طحين الصويا، مواد تثبط هذا التفاعل.

5.4.4.2.11 الملونات Colorants

يعزى لون المح إلى وجود أشباه الكاروتينات في العلف ويعد خاصية مميزة للجودة. وتمتص عادة الكزانثوفيلات (قارن 2.1.4.8.3) من العلف، يفضل في ذلك الليوتين، يتبعه ليوتين أحادي وثنائي استر 3′-أوكسولوتين وزيكسانتين، ويمكن تقوية لون المح بالتغيير المناسب للعلف، إذ تذوب المواد المتوفرة في الزيت، مثلاً β-صميم-8′-الكاروتين اتيل أستر، وسيتراناكزانثين (6′،5′-ثنائي هدرو-5′-صميم-β-الكاروتين-6′-أون، صيغته 5.11) والكانثا كزانثين:


(5.11)

3.11 تخزين البيض Storage of Eggs

يتعرض البيض أثناء تخزينه إلى سلسلة من التغيرات، منها انتشار CO_2 عبر مسامات القشرة الذي يبدأ حالما توضع البيضة، مسبباً ارتفاعاً حاداً في pH لاسيما في بياض البيض. ويسبب التبخر التدريجي للماء عبر القشرة تناقص الكثافة (تساوي في البدء 1.086غ/سم^3، ويبلغ معامل النقص اليومي نحو 0.0017غ/سم^3) وبالتالي تتوسع خلية الهواء. تتناقص كثافة بياض البيض، أما المح فهو مكتنـز وبشكل قائم في البيضة الطازجة، إلا أنه يميل للتسطح أثناء التخزين. وبعد كسر البيضة وتحرير محتوياتها على سطح مستو، يؤخذ التسطح قرينة للمح، بقياس نسبة ارتفاع المح إلى القطر. زد على ذلك يتصلب غشاء الفيتيلين للمح ويتمزق بسهولة حالما تفتح البيضة. وثمة عدة حقائق هامة في معالجة البيض. مثلاً سلوك بياض البيض عند الخفق وثبات الرغوة. بالإضافة إلى ذلك ينشأ طعم (كريه).

تستخدم هذه التغيرات في تعيين عمر البيضة، مثلاً في اختبار الطفو (تغير كثافة البيضة)، والاختبار الضوئي (قوام المح وموضعه)، واختبار لزوجة بياض البيض وقياس حجم خلية الهواء، وقرينة الانكسار، وتحليل حسّي للطعم (الكريه) (الذي يجري في الغالب على البيض المغلي باعتدال). وكلما كانت درجة حرارة تخزين البيض أدنـى وخسارة CO_2 والماء أقل، كان فقد الجودة أثناء التخزين أدنـى. لذلك فالتخزين البارد هو جزء هام في حفظ البيض، وتستخدم عادة درجة حرارة 0°م إلى 1.5°م (التخزين البارد الشائع أو التبريد الفائق عند -1.5°م) مع رطوبة نسبية 85-90%. ويؤدي طلاء سطح القشرة (تزيتيها) بزيت معدنـي أساسه من البرافين إلى إعاقة تحرر كل من CO_2 والبخار بدرجة لا يستهان بها، لكن الفائدة المرجوة لا تتحقق إلا إذا طبق الزيت مباشرة (بعد 1 ساعة على الأكثر) من وضع البيض، نظراً لأن خسارة CO_2 خلال هذه الفترة تكون أعظمية. وقد أظهر تخزين البيضة في الجو المحكوم (هواء أو نتروجين فيه نسبة من CO_2 تصل حتـى 45%). أن العملية شكل من الأشكال المفيدة في حفظ البيض. يمكن للتخزين البارد أن يحفظ البيض مدة 6-9 أشهر، مع زيادة ملحوظة في عمر التخزين

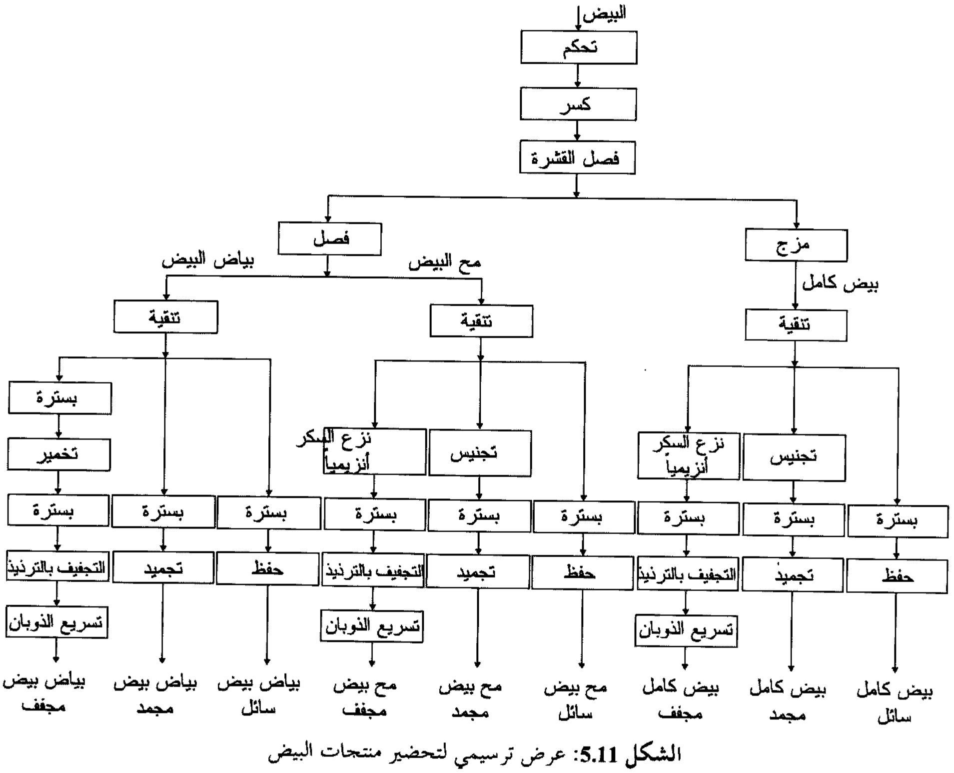
مع التبريد الفائق عند -1.5°م، تتراوح نسبة خسارة وزن البيضة أثناء التخزين بين 3.0-6.5%.

ويعد ازدياد كل من قيمتـــي حمض اللبن وحمض السكسينيك أعلى من 1 غ/كغ و25ملغ/كغ، من المادة الجافة، على الترتيب، مؤشراً على فساد البيض الناجم عن الجراثيم. ويستخدم حمض 3-هدروكسي بوتاريك مؤشراً على البيض المخصب (< 10 ملغ/كغ من كتلة البيضة).

4.11 منتجات البيض Egg Products

1.4.11 ملخص عام General Outline

تصنع منتجات البيض بشكلها السائل أو المجمد أو المجفف من البيض الكامل أو بياض البيض أو صفاره، وتستخدم هذه المنتجات بعدئذ كمنتجات نصف نهائية في صناعة الأنواع المخبوزة والعجة الحلوة والحلويات والفطائر والمايونيز ومساحيق الحساء والزبدة الصناعية (المرغرين) ومنتجات اللحوم والمثلجات والمشروبات المضاف إليها البيض. يعرض الشكل 5.11 الخطى الرئيسية المتضمنة في صناعة منتجات البيض.



الشكل 5.11: عرض ترسيمي لتحضير منتجات البيض

2.4.11 الخواص التقنية الهامة Technically-Important Properties

ترتكز الاستعمالات العديدة لمنتجات البيض في أساسها، على خواص ثلاث للبيض: التخثر عند التسخين والمقدرة على تشكيل الرغوة (القابلية للخفق) والخواص الاستحلابية، ويشار أيضاً إلى مقدرة التلوين والرائحة التـــي يمتلكها البيض.

1.2.4.11 التخثر الحراري Thermal Coagulation

يبدأ بياض البيض بالتخثر عند درجة حرارة 62°م ومح البيض عند درجة حرارة 65°م، تتأثر درجة حرارة التخثر بـــ pH،

إذ يتهلم البياض ويتوضع حتـــى في درجة حرارة الغرفة في pH أعلى من 11.9، لكن الهلامة ما تلبث أن تتميع بعد حين. وتتصف جميع بروتينات البيض بأنها تتخثر باستثناء مخاطانـــي البيض والفسفتين (الفسفايتين). والكونالبومين حساس بشكل خاص، لكن يمكن تثبيته بتعقيده مع الأيونات المعدنية. ونظراً لمقدرة التخثر لدى منتجات البيض فهي تعد عوامل إمساك هامة في الأطعمة.

2.2.4.11 مقدرة الإرغاء (تشكيل الرغوة) Foaming Ability

1.2.2.4.11 بياض البيض Egg White

تتكون الرغوة عند خفق بياض البيض الذي يحتبس الهواء، لذا يستخدم كعوامل نافخة في كثير من المنتجات الغذائية (الأطعمة المخبوزة والكعك والبسكويت والنفيخة* وغيرها).

ونظراً للنسبة الكبيرة التـــي يزداد بها السطح في الطور البينـــي سائل/هواء، فإن البروتينات تتمسخ أثناء الخفق وتتخثر. وعلى وجه الخصوص يشكل مخاطانـــي البيض فيلماً من مادة غير ذوابة بين صفاحات السائل وفقاعات الهواء، وبالتالي يثبت الرغوة، كذلك يسهم غلوبولين البيض في إثراء الإرغاء بزيادته لزوجة السائل وإنقاصه التوتر السطحي، وكلا الأثرين له أهمية في المرحلة الأولى في عملية الخفق. ففي صناعة الكعك مثلاً (في نوع خاص منه يدعى كعك الملاك) يؤدي بياض البيض وحده مجرداً من مخاطانـــي البيض والغلوبولينات إلى زمن خفق طويل وكعك بحجوم صغيرة. وإن المحتوى الزائد من مخاطانـــي البيض ينقص مرونة فيلم مخاطانـــي البيض وبالتالي ينقص الثبات الحراري (تمدد فقاعات الهواء) في الرغوة. تزداد الرغوة ثباتاً ببوليمرات الكونالبومين وألبومين البيض اللذان يتصفان بثباتهما تجاه سلفات دوديسيل الصوديوم و2-مركبتو إيتانول.

يمكن تحسين خواص الخفق لبياض البيض المجفف بإضافة بروتينات المصالة والكازئين وألبومين المصل البقري. كذلك تزداد المقدرة على تشكيل الرغوة بالتحلل الضعيف للبروتين والحلمهة الجزئية لقليلات السكريدات في البروتينات السكرية بالمعاملة بالأميلاز.

يمكن مقايسة مقدرة بياض البيض على الخفق بقياس حجم الرغوة وثباتها (مقدار السائل المتحرر من الرغوة في زمن معين). تؤدي مقادير ضئيلة من مح البيض (0.1%) إلى إنقاص تشكل الرغوة بشكل ملحوظ.

2.2.2.4.11 مح البيض Egg Yolk

لا يمكن خفق مح البيض وإعطاء رغوة ثابتة إلا في درجات حرارة أعلى (درجة الحرارة الأمثل 72°م) إذ يزداد الحجم في هذه العملية نحو ستة أضعاف. ويتدنـــى الحجم فوق درجة الحرارة الحرجة، وتتخثر البروتينات، ويمكن منع تخثر البروتينات بإنقاص pH، مثلاً بإضافة حمض الخل. يلجأ لاستخدام هذا الأثر في إنتاج أنواع المرق العالي الثبات.

3.2.4.11 أثر الاستحلاب Emulsifying Effect

يستخدم أثر (مفعول) الاستحلاب للبيض الكامل أو لمح البيض وحده، مثلاً في إنتاج المايونيز وتتبيل الصلصات بالقشدة (قارن 6.4.14)، وتعد الشحميات الفسفورية وLDL والبروتينات مسؤولة عن فعل الاستحلاب عند البيض.

3.4.11 المنتجات المجففة Dried Products

يخزن البيض في درجة حرارة 15°م لمدة لا تزيد على يومين لأن محتوى البيضة يمكن أن ينفصل بسهولة عن القشرة في هذه

* كل طعام يخبز على شكل منفوخ (المدقق العلمي)

الدرجة من الحرارة، وفي بعض البلدان يعقم البيض بماء الكلور (200 ملغ/ل) قبل كسر البيضة وفتحها.

يمزج محتوى البيضة السائل أو يخض، إما مباشرة أو بعد فصل بياض البيض عن المح. تُتبع عملية التجنيس هذه بخطوة تنقية بوساطة التنبيذ (بالفرازات) ثم يليها خطوة البسترة (الشكل 5.11).

ونظراً لأن بياض البيض يتخثر في 55°م والمح والبيضة الكاملة يتخثران بين 62°م و65°م، فإن البسترة هنا تحتاج درجات حرارة أدنـى من تلك المستخدمة في بسترة الحليب (قارن 3.3.1.10)، مثلاً 52°م/7 دقائق من أجل بياض البيض، و62°م/6 دقائق من أجل المح، و64.5°م/6 من أجل البيضة الكاملة.

تُنـزع السكريات قبيل تجفيف البيض للحيلولة دون التفاعل بين المكونات الأمينية (البروتينات والفسفاتيديل إيتانول أمينات) السكريات المرجعة (الغلوكوز)، وبالتالي تحاشي اسمرار اللون غير المرغوب به والرائحة المعابة.

ينـزع الغلوكوز من بياض البيض بعد البسترة (قارن 5.4.11)، ويجري ذلك عادة بتخمر السكر مكروبيولوجياً. تنـزاح pH سائل البيضة المبستر من 9.0-9.3 إلى pH 7.0-7.5 باستعمال حمض الليمون (سيتريك أسيد) ثم يحضن في 30-33°م، مع أحياء مجهرية مناسبة (*العقدية/الرياحية*). يزال السكر في جناسة البيضة الكاملة أو المح، جزئياً، بالخمائر (مثلاً *السكيراء الجعوية*) أو بإنزيمات أكسيداز الغلوكوز/كاتالاز بشكل رئيسي (قارن 1.1.2.7.2 و2.1.2.7.2) التـي تؤكسد الغلوكوز إلى حمض الغلوكونيك. وتحرر إضافة فوق أكسيد الهدروجين الأكسجين وتسرع العملية.

يعد التجفيف بالترذيذ الطريقة الأهم في تجفيف البيض. يجف مح البيض مباشرة بسبب محتواه العالي من المواد الصلبة. أما بياض البيض والبيضة الكاملة فيتركزان من 11% إلى 18% ومن محتوى مادة صلبة 24 إلى 32% وذلك باستخدام الترشيح بالغشاء الذي يوفر الطاقة في عملية التجفيف. يمكن أيضاً تركيز البيض الكامل بالغليان على شكل فيلم في الفراغ. وبعد التسخين إلى 45-50°م يجف بياض البيض عادة بالتشتت في الضغط العالي في تيار من الهواء الساخن في 165°م. ترتفع درجة حرارة بياض البيض في هذه العملية إلى 50-60°م، ويخزن المنتج بعدها في غرف مثبتة الحرارة (عقب البسترة) لمدة 7 أيام على الأقل في 55°م لقتل الجراثيم الممرضة.

يسخن البيض الكامل ومح البيض إلى درجة حرارة 64.5°م و63°م بالترتيب لإنقاص الجراثيم. ثم يتبع ذلك التجفيف بالترذيذ في ضغط عال أو بالمرذذ النابذ. تصل درجات حرارة الهواء المنفوث إلى 185°م (البيض الكامل) أو إلى 165°م (المح). تنخفض درجة حرارة الهواء إلى 50-60°م أثناء عملية التجفيف مما يؤدي إلى محتوى من الماء 4-5%. تبرد المنتجات بسرعة في تيار من الهواء البارد حتـى 25-30°م لمنع الشحم من تكوين البيروكسيدات. ليس ثمة خطوة عقب البسترة. أما عمليات تجفيف البيض الأخرى، مثلاً التجفيد، فهي نادرة الاستعمال تجارياً.

يمكن تحضير المسحوق المجفف الفوري بالطريقة المعهودة بإعادة التبليل وبالتجفيف الإضافي للجسيمات المكومة. تسهل إضافة السكر (سكر القصب أو اللاكتوز) عملية التكوم.

الجدول 14.11: تركيب منتجات البيض الجافة (القيم بـ %)

المقوم	البيض الكامل	بياض البيض	مح البيض
رطوبة[a]	5.0	8.0	5.0
دهن (دسم)[b]	40.0	0.12	57.0
بروتين[b]	45.0	80.0	30.0
رماد	3.7	5.7	3.4

[a] القيم العظمى

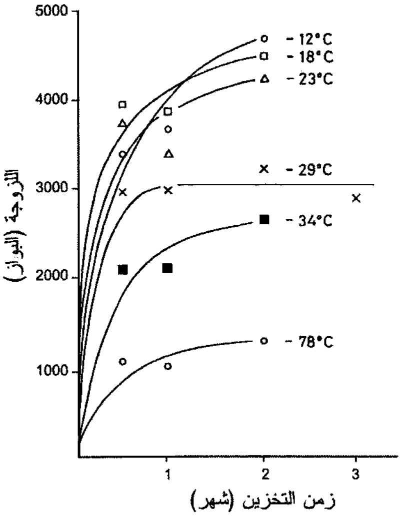
[b] القيم الدنيا

تُعد مدة تخزين بياض البيض المجفف غير محدودة، إذ يصل عمر مسحوق البيض الكامل الخالي من السكر نحو عام كامل في درجة حرارة الغرفة، بينما يدوم مح البيض المنـــزوع السكّر نحو ثمانية أشهر في 20-24°م وما يزيد على العام في التخزين البارد. أما أعمار تخزين المساحيق الحاوية مح البيض فمحدودة بعيوب الرائحة التـــي تنشأ تدريجياً بسبب تأكسد دسم المح. يعرض (الجدول 14.11) تركيب منتجات البيض المجفف.

4.4.11 منتجات البيض المجمد Frozen Egg Products

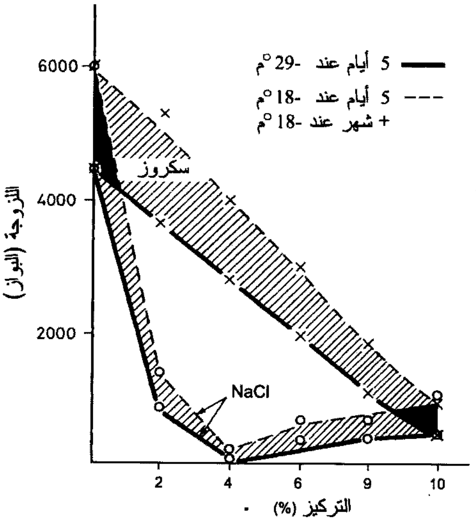
يخضع البيض لمعالجة مسبقة، كما هو مبين سابقاً (قارن 3.4.11 والشكل 5.11) ثم تبستر الجناسة في 63°م مدة 1 دقيقة (قارن 5.4.11) لتحقيق تعداد جرثومي أدنـــى ثم تجمد بسرعة عند –40°م. يصل عمر تخزين البيض المجمد حتـــى 12 شهراً في درجة حرارة تخزين تتراوح بين –15°م و –18°م.

يثخن بياض البيض المجمد بمقدار هامل بعد الصهر، بينما ترتفع لزوجة المح بشكل غير عكوس عندما يجمد في درجات تخزين دون –6°م (الشكل 6.11). يمتلك مح البيض قواماً شبه هلامي بعد الصهر مما يعرقل الاستعمال التالي مثل قياس الجرعة أو المزج. ويمكن لهلام البيض الكامل المصهور أن يتسبب بمشاكل مماثلة لكن إلى حد أدنـــى منه في المح. تمنع معالجة المح بأنزيمات تحلل البروتين، مثلاً البابين، وبالفسفوليباز A تشكل الهلام. يمكن أن تؤدي المعالجة الميكانيكية بعد صهر المح إلى انخفاض اللزوجة. ويمكن أيضاً منع تشكل الهلام بإضافة 2-10% من ملح الطعام أو 8-10% من السكر إلى مح البيض (الشكل 7.11)، وإن مزيجاً من محلول الغلوكوز والفركتوز بنسبة 55:45 أعطى نتائج جيدة. يمدد مح البيض بمقدار 70.3%، والبيض الكامل بمقدار 45.2% من هذا المحلول. وبالرغم من أنه ليس ثمة طلب يذكر للمح المملح والمحلى بالسكر عند بعض المصنعين، إلا أن لهذه الطريقة أهميتها البارزة.



الشكل 6.11: لزوجة مح البيض بعد التخزين بالتجميد (بحسب *Palmer* et al.، 1970)

يتأثر قوام منتجات البيض المجفف بتدرجات درجة الحرارة أثناء التبريد والصهر، وكذلك بفترة التخزين ودرجة حرارته. ويفضل التبريد والصهر السريعان. لا تزال الأحداث الجزيئية المؤدية إلى تشكيل الهلام عند التبريد غير مفهومة، ويبدو أن تشكيل بلورات الثلج يسبب تجففاً جزئياً للبروتين مصحوباً بإعادة ترتيب البروتين الشحمي. مما يحتمل معه تحريض تشكل طيقان (ألياف) بروتين متشابكة.



الشكل 7.11: لزوجة مح البيض بعد إضافة NaCl أو السكر وبعد التخزين بالتجميد (بحسب *Palmer* et al.، 1970)

يمكن تعزيز قابلية بياض البيض للخفق بمضافات متنوعة، مثلاً الغليسرول وقطر النشاء وسترات ثلاثي الإيثيل. يعرض الجدول 15.11 تركيباً نموذجياً لمنتجات البيض المجفف.

5.4.11 منتجات البيض السائل Liquid Egg Products

يخضع البيض للمعالجة المسبقة كما سلف ذكره (قارن 3.4.11 والشكل 5.11)، وبالرغم من الشروط الصحية في المُصنع، لا يمكن تماماً تحاشي التلوث بالجراثيم. وتصعب البسترة هنا نظراً للحساسية العالية التـــي يتمتع بها بروتين البيض نحو الحرارة وكذلك الحاجة إلى القضاء على الممرضات في شروط نوعية.ومن الأهمية بمكان إزالة كل السلمونيات *Salmonella* spp. التـــي تتباين مقاومتها للحرارة ولعل أكثر سلالاتها مقاومة هي *S. senftenberg* و*S. Oranienburg* و *S. paratyphi B*. ويتعطل α-أميلاز مع الاقتراب من درجة الحرارة المميتة لــ *S. senftenberg*، لذلك يمكن استخدام هذا الإنزيم مؤشراً لمراقبة مدى ملاءمة المعالجة الحرارية. وتختلف شروط التسخين باختلاف منتجات البيض السائلة (قارن 3.4.11).

الجدول 15.11: تركيب منتجات البيض السائلة والمجمدة (القيم بــ %)

المقوم	البيض الكامل	بياض البيض	مح البيض
رطوبة	75.3	88.0	57.0
دهن	11	<0.03a	27.2
بروتين	12	10.5	13.5
سكاكر مرجعة	0.7	0.8	0.7

[a] نسبة مح البيض (الوزن -%)

تتصف أغلب بروتينات بياض البيض بالثبات نسبياً عند pH 7، لذلك لا تتأثر سلباً خواص التصنيع، قابلية الخفق مثلاً، بشروط البسترة العادية. باستثناء الكونالبومين، إلا أن إضافة الأيونات المعدنية (مثلاً Al-لاكتات) يمكن أن تثبت هذا البروتين. كذلك تؤدي إضافة سداسي ميتا فسفات الصوديوم إلى تحسين ثبات الكونالبومين.

ومنتجات البيض السائلة المبسترة تُحفظ بالطرائق الكيميائية، مثلاً، بإضافة حمض السوربيك أو حمض البنـــزويك.

يعرض الجدول 15.11 تركيب منتجات البيض السائلة.

5.11 المراجع

Chang, P.K., Powrie, W.D., Fennema, O.: Effect of heat treatment on viscosity of yolk. J. Food Sci. *35*, 864 (1970)

Green, N.M.: Avidin. Adv. Protein Chem. *29*, 85 (1975)

Guilmineau, F., Krause, I., Kulozik, U.: Efficient analysis of egg yolk proteins and their thermal sensitivity using sodium dodecyl sulfate polyacrylamide gel electrophoresis under reducing and nonreducing conditions. J. Agric. Food Chem. *53*, 9329 (2005)

Janssen, H.J.L.: Neuere Entwicklungen bei der Fabrikation von Eiprodukten. Alimenta *10*, 121 (1971)

Kovacs-Nolan, J., Phillips, M., Mine, Y.: Advances in the value of eggs and egg components for human health. Review. J. Agric. Food Chem. *53*, 8421 (2005)

Li-Chan, E.C.Y., Powrie, W.D., Nakai, S.: The chemistry of eggs and egg products. In Egg Science and Technology (eds.: W.J. Stadelman, O.J. Cotterill), 4th edition, Food Products Press, New York, 1995, pp. 105

Maga, J.A.: Egg and egg product flavour. J. Agric. Food Chem. *30*, 9 (1982)

McKenzie, H.A., White jr., F.H.: Lysozyme and α-lactalbumin: Structure, function, and interrelationships. Adv. Protein Chem. *41*, 174 (1991)

Palmer, H.H., Ijichi, K., Roff, H.: Partial thermal reversal of gelation in thawed egg yolk products. J. Food Sci. *35*, 403 (1970)

Spiro, R.G.: Glycoproteins. Adv. Protein Chem. *27*, 349 (1973)

Stadelmann, W.J., Cotterill, O.J. (Eds.): Egg science and technology. 2nd edn., AVI Publ. Cp.: Westport, Conn, 1977

Taborsky, G.: Phosphoproteins. Adv. Protein Chem. *28*, 1 (1974)

Ternes, W., Acker, L., Scholtyssek, S.: Ei und Eiprodukte, Verlag Paul Parey, Berlin, 1994

Tunmann, P., Silberzahn, H.: Über die Kohlenhydrate im Hühnerei. I. Freie Kohlenhydrate. Z. Lebensm. Forsch. *115*, 121 (1961)

Meat اللحـــم .12

Foreword مقدمة 1.12

تؤكد كثير من البينات من الحضارات المختلفة أن اللحم لعب دوراً هاماً في غذاء الانسان سواء أكان لحم الحيوانات البرية أم المدجّنة منذ الأزمنة القديمة. وإضافة إلى العضلة الهيكلية للحيوانات ذات الدم الحارّ، والتـــي عرفت بالمعنـــى الدقيق كلحم فقد استعملت أيضاً أجزاء أخرى مثل: النسيج الدهنـــي، وبعض الأعضاء الداخلية والدمّ. ويمكن أن يختلف تعريف الاصطلاح "لحم" كثيراً حسب الهدف المقصود. فمن وجهة نظر التشريعات الغذائية على سبيل المثال، يطلق التعبير لحم على كلّ أجزاء الحيوانات ذات الدم الحارّ، سواء أكانت طازجة أم مصنعة التـــي تناسب الاستهلاك البشري. وفي اللغة العامية، كلمة اللحم تعنـــي نسيج عضلة هيكلية تحتوي كثيراً أو قليلاً من الدهن الملتصق، وتتضمن الجدول 1.12 و3.12 بعض المعلومات المتعلقة بإنتاج واستهلاك اللحم.

الجدول 1.12: إنتاج اللحوم في العالم 2006 (1000 طن)[a]

القارة	لحوم الماشية (لحم البقر/العجول)	الجاموس	لحم الاغنام (الخروف)	الماعز
العالم	61,033	3183	8633	4945
افريقيا	4565	270	1167	932
أمريكا الوسطى	1992	–	49	43
أمريكا الشمالية	13,301	–	101	21
أمريكا الجنوبية والكاريبـــي	15,672	–	293	138
آسيا	13,664	2911	4653	3706
أوروبا	11,033	1	1294	128
أوقيانوسيا	2797	–	1126	20

القارة	لحم الخنـــزير	الحصان	لحوم الدجاج	لحوم البط
العالم	105,604	772	73,057	3846
افريقيا	838	11	3472	47
أمريكا الوسطى	1225	84	3103	20
أمريكا الشمالية	11,448	44	16,941	93
أمريكا الجنوبية والكاريبـــي	6011	191	16,567	37
آسيا	62,013	333	24,908	3226
أوروبا	24,767	169	10,908	423
أوقيانوسيا	526	22	944	10

القارة	اللحوم، المجموع العام
العالم	272,884
افريقيا	12,528
أمريكا الوسطى	6542
أمريكا الشمالية	45,574
أمريكا الجنوبية والكاريبـــي	39,628
آسيا	118,103
أوروبا	51,204
أوقيانوسيا	5846

تابع للجدول 1.12

الدولة	لحم البقر/العجول	الدولة	الجاموس	الدولة	(الخروف) لحم الأغنام
الولايات المتحدة	11,910	الهند	1488	الصين	2540
البرازيل	7774	باكستان	571	استراليا	626
الصين	7173	الصين	351	نيوزيلاندا	500
الارجنتين	2980	مصر	270	إيران	389
استراليا	2077	نيبال	142	المملكة المتحدة	331
روسيا	1755	الفلبين	70	تركيا	272
المكسيك	1602	تايلاند	63	الهند	239
فرنسا	1473	اندونسيا	40	اسبانيا	227
كندا	1391	ميانمار	24	سوريا	200
الهند	1334	ايران	14	الجزائر	185
ألمانيا	1167	المجموع (%)[b]	95	باكستان	172
إيطاليا	1109			سودان	148
جنوب أفريقيا	804			روسيا	136
كولومبيا	792			جنوب أفريقيا	117
المملكة المتحدة	762			مغرب	112
نيوزيلاندا	700			كازاخستان	106
إسبانيا	671			نيجيريا	103
أوكرنيا	592			فرنسا	99
المجموع (%)[b]	75			المجموع (%)[b]	75

الدولة	الماعز	الدولة	لحم الخنــزير	الدولة	الحصان
الصين	2161	الصين	52,927	الصين	200
الهند	475	الولايات المتحدة	9550	المكسيك	79
باكستان	392	ألمانيا	4500	روسيا	56
سودان	186	إسبانيا	3230	كازاخستان	56
نيجيريا	147	برازيل	3140	أرجنتين	56
بنغلاديش	137	فيتنام	2446	إيطاليا	41
إيران	105	بولندا	2092	منغوليا	41
يونان	57	فرنسا	2011	الولايات المتحدة	26
أندونيسيا	53	كندا	1898	استراليا	21
مالي	51	دنمارك	1749	برازيل	21
المجموع (%)[b]	75	المجموع (%)[b]	75	المجموع (%)[b]	75

[a] الذبح في كل منطقة مستقل عن منشأ الحيوانات.

[b] الإنتاج العالمي = 100%.

2.12 بنية الأنسجة العضلية Structure of Muscle Tissue

1.2.12 العضلة الهيكلية Skeletal Muscle

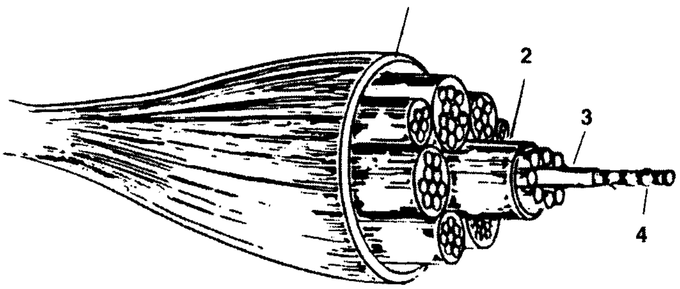
تتكون العضلة الهيكلية (الشكل 1.12) من خلايا طويلة متوازية ورقيقة منتظمة في حزم ليفية. توجد كلّ من هذه الألياف العضلية ككيان منفصل محاط بنسيج ضام (غمد الليف العضلي endomysium)، وتتجمع أعداد من هذه الالياف العضلية الأساسية سوياً في حزمة محاطة بغلاف أكبر من نسيج ضام رقيق (ظهارة الحزمة العضلية perimysium). ويتجمع الكثير من هذه الحزم معاً ثمّ تُلفّ سوياً بطبقة سميكة كبيرة خارجية من النسيج الضام تدعي غمد العضلة epimysium. ويظهر (الشكل 2.12) مقطعاً عرضياً في العضلة القطنية الكبرى في الارنب التـــي يلاحظ فيها غمد الليف العضلي وظهارة الحزمة العضلية بسهولة.

تابع للجدول 1.12

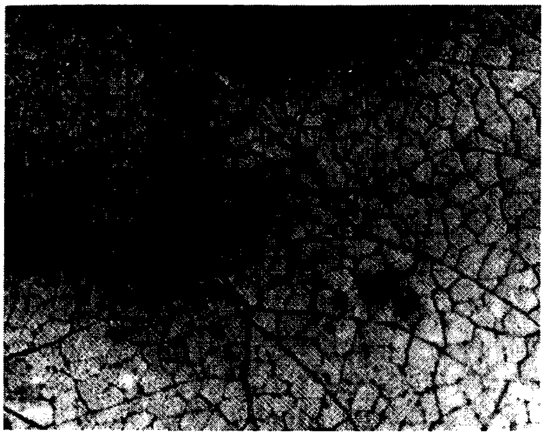
الدولة	لحم الدجاج	الدولة	لحم البط	الدولة	اللحوم، المجموع الكلي
الولايات المتحدة	15,945	الصين	2673	الصين	81,733
الصين	10,701	فرنسا	233	الولايات المتحدة	41,081
برازيل	8507	ماليزيا	105	برازيل	19,783
مكسيك	2411	فيتنام	86	ألمانيا	6868
هند	2000	الولايات المتحدة	86	هند	6103
روسيا	1534	تايلاند	85	مكسيك	5331
يابان	1337	كوريا	67	إسبانيا	5293
أندونيسيا	1333	هند	65	فرنسا	5206
المملكة المتحدة	1331	ميانمار	60	روسيا	5153
أرجنتين	1156	المملكة المتحدة	42	أرجنتين	4537
إيران	1153	المجموع (%)[b]	91	كندا	4493
تايلاند	1100			استراليا	3941
إسبانيا	1048			إيطاليا	3915
كندا	997			بولندا	3490
جنوب أفريقيا	971			المملكة المتحدة	3389
بولاندا	960			فيتنام	3151
تركيا	937			المجموع (%)[b]	75
ماليزيا	914				
فرنسا	819				
المجموع (%)[b]	75				

[a] المعلومات تشير إلى حيوانات مذبوحة بغض النظر عن احتمال كونها مستوردة كحيوانات حية.

[b] الإنتاج العالمي = 100%.



الشكل 1.12: العنصر البنيوي لعضلات الهيكل العظمي (بحسب *Gault*، 1992)
1. غمد العضلة، 2. ظهارة الحزمة العضلية، 3. غمد الليف العضلي، 4. ليف عضلي.



الشكل 2.12: مقطع شريحة عرضي للعضلة القطنية لعضلات الأرنب. (من *Schultz, Anglemier*، 1964)

الجدول 2.12: استهلاك اللحومْ السنوي في ألمانيا (كغ/شخص)

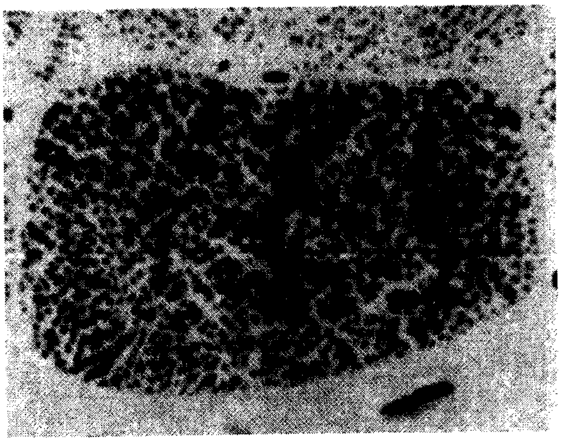
السنة	بقر/عجل	الخنزير	الدواجن	المجموع
1960	18.7	29.3	4.2	59.0
1964/65	19.2	33.9	6.0	66.5
1970	22.9	36.1	7.4	72.0
1972/73	20.5	42.0	9.0	79.0
1974/75	21.0	44.6	8.8	82.5
1976/77	21.6	45.5	9.1	84.9
1993	19.7	56.1	12.4	95.2
1995	16.6	54.9	13.4	92.0
1997	14.5	53.8	14.7	89.9
2003	12.8	55.1	18.2	90.7

الجدول 3.12. استهلاك اللحوم في بلدان مختارة (كغ/فرد/سنة)

الدولة/ الإقليم	السنة	بقر/ عجل	خنزير	دواجن	المجموع
المجتمع الأوروبي الاقتصادي	1960	19.9	19.2	5.2	52.2
	1970	25.2	23.7	8.9	65.7
الاتحاد الأوروبي	1995	20.1	41.0	20.0	93.2
	1997	19.0	40.8	20.7	92.3
	2003	20.0	43.4	23.4	96.6
فرنسا	1960	29.2	19.8	8.6	74.9
	1970	35.9	24.8	11.3	89.3
	1995	28.1	35.9	22.6	107.9
	1997	26.7	35.4	23.9	106.5
	2003	27.1	36.4	24.5	109.6
إيطاليا	1960	12.9	7.2	3.6	30.0
	1970	18.9	9.1	9.2	43.5
	1995	25.9	33.1	18.4	88.7
	1997	24.2	34.4	18.6	88.2
	2003	25.1	39.4	18.0	91.5
المملكة المتحدة	1995	17.5	23.1	25.8	133.2
	1997	16.6	23.3	26.6	128.1
	2003	20.0	22.1	28.5	83.0
الولايات المتحدة	2004	30.0	22.3	15.3	100.4

يدعى الغشاء الذي يحيط كلّ ليفة عضلية مفردة غمد الليف sarcolemma (ثخانة ca. 75 nm). ويتكون من ثلاث

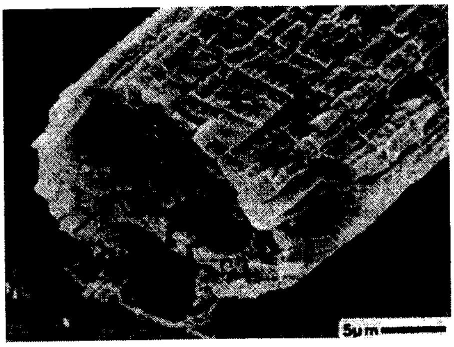
طبقات: غمد الليف العضلي endomysium، وطبقة لابلورية متوسّطة وغشاء بلازما داخلي. وألالياف العضلية تتكون من خلايا متعددة النوى polynuclear. إنّ النوى محاطة بالهيولى العضلية sarcoplasm وبالعناصر الخلوية الأخرى (المتقدرات mitochondria، وشُبَيْكَة الهيولى العضلية sarcoplasmic reticulum، واليحلولات[1] lysosomes). تنتج معظم الطاقة الخلوية في الظروف الهوائية على شكل ATP في المتقدرات. وتعدّ اليحلولات المصدر للببتيديزات الداخلية endopeptidases التي تشارك في تعتيق اللحم (قارن 3.4.12). وتبلغ أقطار الألياف العضلية أو الخلايا العضلية من 0.01 إلى 0.1 ملم ويصل طولها إلى 150 ملم وأكثر.



الشكل 3.12: شريحة عرضية من الألياف العضلية. (بحسب *Schultz, Anglemier*، 1964).

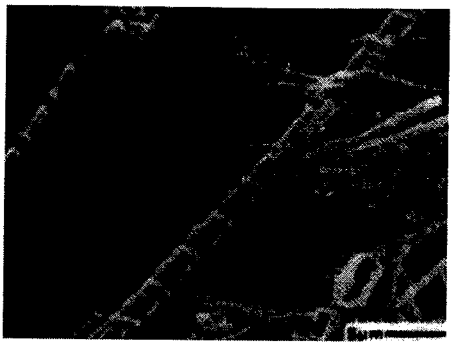
إن المكوّنات الرئيسية لخلايا العضلة هي اللييفات العضلية، وكلّ منها له قطر من 2-1 µm. وينتظم أكثر من 1000 لييفة عضلية موازية كلّ منها للأخرى وتمتد خلال خلية العضلة في اتّجاه الليفة.

تحتوي العضلة البيضاء (طيور، دواجن)، على مستوى عالي من نسبة اللييفة العضلية إلى الهيولى العضلية، لكنها تنقبض بسرعة وتجهد بسرعة، ويمكن تمييزها من العضلة الحمراء الفقيرة باللييفات العضلية والغنية في الهيولى العضلية. تستعمل العضلات الحمراء للتقلص البطيء المستدام ولكنها لا تجهد سريعاً. ويعرض (الشكل 3.12) مقطعاً عرضياً في ليف عضلة مع العديد من اللييفات العضلية. ويوضح (الشكلان 4.12 و5.12) منظراً مكبراً جداً ومائلاً لليفة من هذا النوع، وتظهر اللييفات العضلية منفصلة.

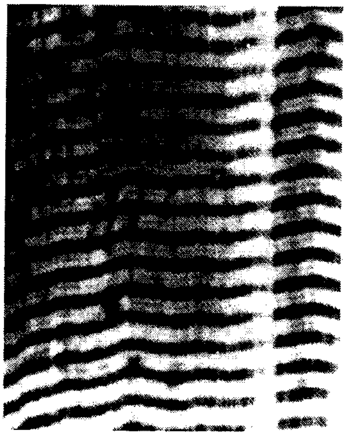


الشكل 4.12: منظر مائل لليف عضلي مكسور بالمجهور الالكتروني الماسح عند درجة –180°C (بحسب *Sargent*، 1988)

[1] اليحلول: مقر عدد من الهيديولازات: الإنزيمات التي تساعد على تفاعلات التدرك (المدقق العلمي).

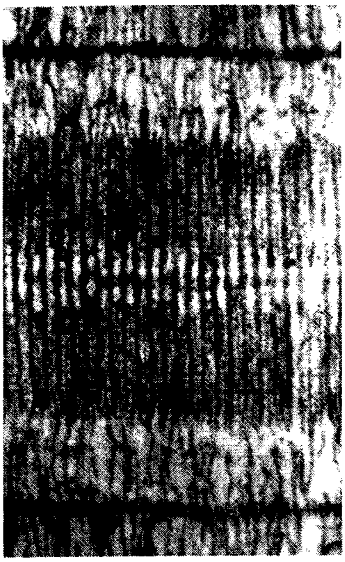


الشكل 5.12: لييفة العضلية منفصلة؛ مسح بالمجهر الالكترونـــي الماسح في –C°180 (بحسب Sargent، 1988)

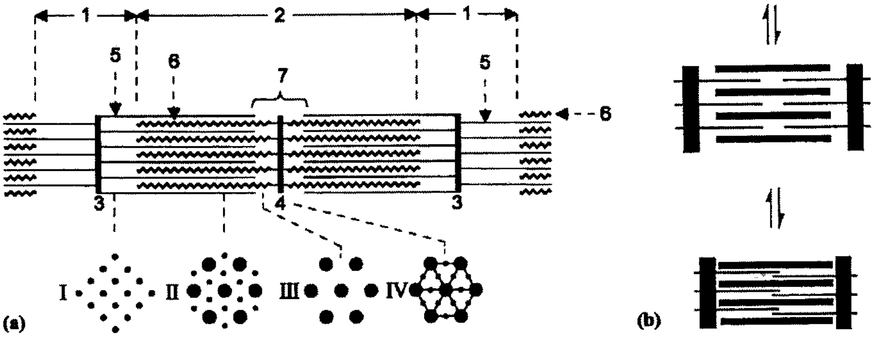


الشكل 6.12: مقطع طولي في ليفين متجاورين. (بحسب *Schultz, Anglemier*، 1964)

يَظْهرُ تنظيم جهاز تقلص العضلة في مقطع طولي للّيف العضلي. وترجع الروابط المتصالبة crossbondings المميزة ("تخطط striations" الشكل 6.12) للعضلة الهيكلية إلى التراكب متباين الأوضاع لأشرطة A، التي تضاعف انكسار الضوء المستقطب، وأشرطة I متسقة الاتجاهات isotopic I. توجد الأشرطة الداكنة، خطوط Z، في منتصف شريط I الفاتح وهي تكون عمودية على محور الليف. وتكون الأشرطة الداكنة A متصالبة في المنتصف مع شريط H الفاتح بينما خط M الداكن واقع في منتصف الشريط H (الشكل 7.12). وتدعى وحدة التقلص المفردة لليفة العضلية قسيماً عضلياً sarcomere، وهي تمتد من أحد خطوط Z إلى الخط التالي، وتتألف من خيوط سميكة ورقيقة. ويظهر (الشكل a8.12) تمثيلاً ترسيمياً لبنية القسيم العضلي مشتقاً من الشكل 6.12 و7.12. وتتكون الخيوط السميكة من البروتين ميوزين. وتمتد هذه الخيوط خلال الشريط A بكامله وتثبت في ترتيب سداسي بوساطة النتوء في المركز (الخط M) (الشكل IV a, 8.12). تتكون الخيوط الرقيقة بشكل رئيسي من الأكتين. وتنشأ هذه الخيوط أساساً من خطوط Z مجتازةً أشرطة I وبين الخيوط السميكة، ومخترقةً الشريط A (الأشكال 7.12، و8.12). أثناء انقباض العضلة، التـــي سيتم شرح آليتها في القسم 5.1.2.3.12، تنفذُ الخيوط السميكة إلى منطقة H وخطوط Z تتحرّك مقتربةً من بعضها البعض. هكذا، يتناقص عرض الشريط I بشكل تدريجي وأخيراً يختفي. ويوضح (الشكل b8.12) بطريقة تخطيطية هذه التغيرات التـــي تحدث خلال تقلص العضلة.



الشكل 7.12: مقطع طولي لقسيم عضلي. (بحسب *Schultz, Anglemier*، 1964)



الشكل 8.12: تمثيل تخطيطي لقسيم عضلي في حالة استرخاء (a) وتقلص (b) (بحسب *Gault*، 1992) *1* I شريط، *2* A شريط، *3* خط Z، *4* خط M، *5* خيط رفيع، *6* خيط غليظ، *7* منطقة H. المقطع العرضي: I خيط رفيع قرب خط Z، IIتراكب خيوط رقيقة وغليظة، III خيوط غليظة، IV خط M

2.2.12 عضلة القلب Heart Muscle

إنّ تركيب عضلة القلب مشابه للعضلة الهيكلية المخططة لكن تحتوي الكثير من المتقدرات والهيولى العضلية.

3.2.12 العضلة الملساء Smooth Muscle

تتميّز خلايا العضلة الملساء بنوى خلاياها المتموضعة مركزياً ولييفاتها العضلية المتجانسة بصرياً التـي تخلو من التخطيط المتصالب. وتوجد العضلات الناعمة في البطانات المخاطية، والطحال، والغدّد اللمفاوية، والبشرة والقناة الهضمية. وألياف العضلة الملساء مفيدة في فحص منتجات اللحم؛ وبشكل تفضيلي لكشف المرئ، والمعدة أو الأحشاء العجل (قلب وكبد ورئتين).

3.12 نسيج العضلة: التركيب والوظيفة Muscle Tissue: Composition and Function

1.3.12 نظرة عامّة Overview

تحتوي العضلات الخالية من الدهن بالمتوسط 76% رطوبة، 21.5% مواد آزوتية، 1.5% شحوم و1% معادن، بالإضافة إلى

وجود كميات مختلفة من الكربوهيدرات (0.05-0.2%). يظهر (الجدول 4.12) البيانات لمتوسط تركيب بعض قطع لحم البقر، ولحم الخنـــزير والدجاج.

الجدول 4.12: متوسط تركيب اللحوم (%)

لحم	قطع	رطوبة	بروتين	دهن	رماد
الخنـــزير	عقب بوسطن (تحت الكتف)	74.9	19.5	4.7	1.1
	الخاصرة (القطنية الكبرى)	75.3	21.1	2.4	1.2
	شريحة لحم مع الضلع [a]	54.5	15.2	29.4	0.8
	لحم الخنـــزير	75	20.2	3.6	1.1
	القطع الجانبية	60.3	17.8	21.1	0.85
البقر	الساق "لحم من الجزء الأعلى من قائمة الذبيحة"	67.4	21.8	0.7	1.2
	قطعة لحم من خاصرة البقرة	74.6	22.0	2.2	1.2
الدواجن[b]	الفخذ الخلفية	73.3	20.0	5.5	1.2
	الصدر	74.4	23.3	1.2	1.1

[a] بأنسجة دهنية ملتصقة

[b] بدون جلد

2.3.12 البروتينات Proteins

يمكن تقسيم بروتينات العضلات إلى ثلاث مجموعات كبيرة (الجدول 5.12)

- بروتينات الجهاز القلوص وهي قابلة للاستخلاص بمحلول ملحي مركز (اكتوميوزين، مع تروبوميزين وتروبونين).
- بروتينات ذوابة في الماء أو محلول ملحي مخفف مثل (ميوغلوبين والإنزيمات).
- بروتينات غير ذوابة مثل (الأنسجة الضامة والأغشية البروتينية).

1.2.3.12 بروتينات الجهاز القلوص ووظائفها Proteins of the Contractile Apparatus and Their Functions

يوجد حوالي عشرون بروتيناً مختلفاً معروفة تسود كميات: الميوزين، والاكتين، والتيتين. وتكوّن 65-70% من مجموع البروتينات. أما البروتينات الباقية فتتكون من تروبوميوزين ذات الأهمية في عمليات التقلص وبروتينات هيكل الخلية المختلفة والمكتنفة في ثبات القُسيم العضلي.

1.1.2.3.12 الميوزين Myosin

تكون جزيئات الميوزين الخيوط السميكة وتشكّل حوالي 50% من البروتين الكليّ الموجود في الجهاز القلوص ويمكن أن يعزل الميوزين من نسيج العضلة باستعمال محلول دارىء ذي قوّة أيونية عالية على سبيل المثال 0.3 mol/l KCl 1/0.15 mol/l محلول الفوسفات الدارىء، pH 6.5. إن الوزن الجزيئي للميوزين تقريباً 500 kdal. ويتكون الميوزين من وحدتين كبيرتين (200,000) وأربع وحدات صغيرة (20,000) وجزيء طويل جداً (قياس 140 × 2 nm). وتكون تحت الوحدتين الكبيرتين قضيب "عُوْد"α-حلزون ثنائي الطاق مع رأس مضاعف من البروتين الكروي وينضم الرأسان إلى النهاية نفسها من اللفة (أبعاد الرأس 5×20 nm). يتموضع نشاط ايتباز ATPase ميوزين في الرؤوس وهو مطلوب لتآثر الرؤوس مع بروتين اكتين المكوِّن البروتينـــي للخيوط.. يشطر أنزيم تربسين بروتين ميوزين إلى شدفتين: (خفيفة LMM، M_r 150,000)، واخرى ثقيلة ميروميوزين HMM 340,00. ويحتوي الجزء HMM منطقة كروية الرأس وله نشاط ATPase والقدرة على التفاعل مع اكتين، وإن تحلل البروتين HMM أكثر يعطي تحت شدفتين S1 وS2 التـــي تتماثل (تتوافق) مع الرأس والرقبة الحقيقين. وتوجد تحت

الوحدات الأربع المذكورة سابقاً في منطقة الرأس.

الجدول 5.12: بروتينات العضلات

بروتينات	النسبة المئوية[a]	
Myofibrillar proteins	60.5	
Myosin (H-, L-meromyosin, various associated components)		29
Actin		13
Titin		3.7
Tropomyosins		3.2
Troponins C, I, T		3.2
α, β-, γ-Actinins		2.6
Myomesin, N-line proteins etc.		3.7
Desmin etc.		2.1
Sarcoplasma proteins	29	
Glyceraldehydephosphate dehydrogenase		6.5
Aldolase		3.3
Creatine kinase		2.7
Other glycolytic enzymes		12.0
Myoglobin		1.1
Hemoglobin, other extracellular proteins		3.3
Connective tissue proteins		
Proteins from organelles	10.5	
Collagen		5.2
Elastin		0.3
Mitochondrial proteins (including cytochrome c and insoluble enzymes)		5.0

[a] متوسط النسبة المئوية للبروتين الكلي لعضله ثدييه نموذجية بعد التيبس الموتـــى وقبل حدوث تغيرات بعد الموت

يترتب 400 جزيء من الميوزين في الخيوط السميكة (l ~ 1500 nm, d ~ 12 nm). وبتجميع الذيول معاً يتكون حبل رئيسي تتموضع على سطحه الرؤوس بشكل حلزونـــي. إن المسافة بين رأسين مجاورين على مثل هذه الحلزون هي 14.3 nm، والمسافة بين الرأسين المتكررين في نفس الصفّ أو الخطّ 42.9 nm. إن ترابطها عكوس تحت بعض الشروط المعينة. ويتثبت الميوزين بوساطة تيتين أثناء انقباض العضلة (الشكل b9.12).

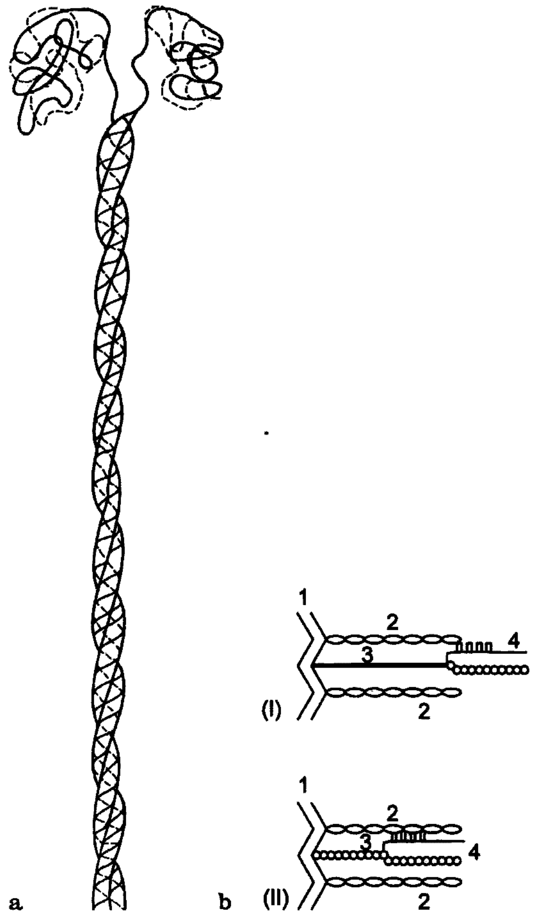
2.1.2.3.12 التيتين Titin

يكون تيتين الخيط الثالث في القُسيم العضلي بعيداً عن أكتين وميوزين (الشكل b9.12)، حيث إنه يوصل خيوط ميوزين مع خط Z ويكون منطقة مرنة مع اكتين. لذا فإن تيتين هو العمود الفقري للقُسيم العضلي. يتحرك نتيجة لحجمه ($M_r = 3 \times 10^6$)، ببطء شديد في مجال كهربائي، ولذلك لم يتم التعرف عليه لوقت طويل بطرق فصل رحلان الكهربائي لبروتين العضلة. والتيتين هو أكبر البروتينات المعروفة حتـــى الآن. وسلسلته تتضمّن 26,926 ثمالة حامض أمينـــي. وفي الحقيقة 90% من الجزيء تتكون من حقول (أجزاء) كروية، يرتبط الجزء الكبير منها إلى بروتينات آخري، خصوصاً إلى ميوزين.

3.1.2.3.12 الأكتين Actin

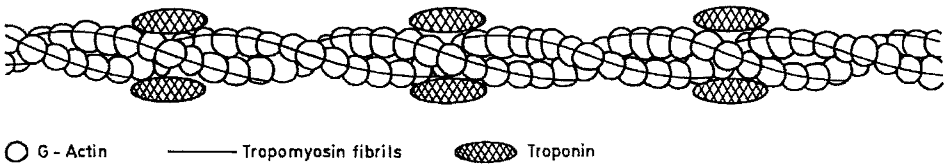
إن الاكتين هو المكون الرئيسي للخيوط الرقيقة. ويمثل 22% من البروتين الكليّ للجهاز القلوص. وهو أقل قابلية للذوبان من ميوزين بكثير، لاحتمال تثبته إلى مواد في خطّ Z. ويمكن عزل اكتين على سبيل المثال، باستخلاص مسحوق، نسيج

العضلة المجفّف بالأسيتون بمحلول مائي لـ ATP.



الشكل 9.12: تمثيل تخطيطي من **(a)** جزيء ميوزين (بحسب *Lehninger*، 1975)،
(b) ترتيب خط Z (*1*)، الأكتين (*2*)، تيتين (*3*) وميوزين (*4*) في قُسيم العضلي: **(I)** عضلة مسترخية **(II)** عضلة متقلصة

يتكون الموحود G-اكتين (اكتين كروي) من 375 حمضاً أمينياً، وله وزن جزيئي 42,000 وقادر على ربط ATP وربط أيون ثنائي الشحنة. ويوجد G-اكتين فقط في المحلول منخفض القوى الأيونية. إن إضافة كاتيون مفرد أو ثنائي الشحنة تدفع G-اكتين بالبلمرة إلى F-اكتين (اكتين ليفي) مع شطر ATP إلى ADP الذي يبقى في الحالة المرتبطة.



الشكل 10.12: تمثيل تخطيطي لخيوط رقيقة. (بحسب *Karlsson*، 1977)

إن F-اكتين في الخيط الدقيق (1~1000 nm, *d* ~ 8nm) هو في شكل حلزون زوجي الطيقان الذي تتثبت خرزات G-اكتين باثنتين من لييفات تروبوميوزين (قارن 3.1.2.3.12) كما يظهر في الشكل 10.12 وهو بكليته خيط مكون من أربعة طيقان وأن

ستة طيقان من F-اكتين تحيط بخيط غليظ؛ وبالتالي كل طاق من F-اكتين يلتصق برؤوس ثلاثة خيوط سميكة (الشكل II,a8.12).

4.1.2.3.12 تروبوميوزين وتروبونين Tropomyosin and Troponin

إن التروبوميوزين (5% من البروتين القلوص) هو جزيء شديد الاستطالة (45 nm × 2) بوزن جزيئي حوالي 68,000 ويفترض أنه حلزون ثنائي الطاق. بالرغم من أن كل سلسلة تحتوي نفس العدد من الحموض الأمنية إلا أن تتابعها يختلف في 39 موضعاً. ولا يحتوي التروبوميوزين جسور ثنائية الكبريت ولا برولين. وبالحقيقة أن التروبوميوزين يتكون بنسبه 100% من حلزون-α ويكوّن الموحود لييفاً بلمرياً يرتبط إلى بروتين F-اكتين على الخيط الرفيع.

يجلس التروبونين (5% من البروتين القلوص) على خيط الأكتين (الشكل 10.12) ويتحكم في الاتصال بين خيط الميوزين والأكتين أثناء تقلص العضلة بوساطة التغير في الهيئة المعتمد على تركيز Ca^{2+} (قارن 5.1.2.3.12). وهو عبارة عن معقد يتكون من ثلاثة مكونات T، I وC. حيث يتكون التروبونين T من سلسلة بيتيدية تتكون من 259 ثمالة حمض أميني وترتبط بالتروبوميوزين. أما التروبونين I (179 ثمالة حمض أميني) فيرتبط بالأكتين ويمنع الأنشطة الأنزيمية المختلفة مثل ATPase. كما يربط تروبونين C (158 ثمالة حمض أميني) أيونات Ca^{2+} بطريقة عكوسة من خلال تغير في الهيئة.

5.1.2.3.12 بروتينات الليفات العضلية الأخرى Other Myofibrillar Proteins

توجد بعيداً عن المكونات الرئيسية للقُسيم العضلي، الموسين والأكتين، سلسلة من بروتينات هيكل الخلايا المسؤولة عن تثبيت بنية لييفات القسيم العضلي. وأهم مكوناتها هو الكَونكْتين (10% من البروتين القلوص) وهو بروتين عديم الذوبان (وزنه الجزئي 2,000,000) وله القدرة على تكوين خيوط دقيقة (قطر= 2 nm وخيوط-g) التي تبدأ عند خطوط Z وتمتد بين الخيوط السميكة المجاورة للييفات القسيم العضلي وتشارك خيوط-g بدور رئيسي في مرونة واكتناز اللحم لقابليتها للشد من 1.1 µm إلى طول 3.0 µm وهناك بروتين آخر لهيكل الخلية العضلية يسمي *ميومسين* (تحت الوحدة لها الوزن الجزيئي 165,000) وهو كمكون رئيسي لخط M، يشارك الميوميسين في تثبيت الخيوط السميكة لشريط A وفي وصل اللييفات العضلية المجاورة وحيث أن الميوميسين يرتبط بقوة إلى الميوزين من المكن أن يشارك في حشو وتماسك جزيئات الميوزين في الخيوط السميكة أيضاً.

ومن البروتينات الأخرى *α-اكتينين* (وزنه الجزيئي 200,000) *وديزمين* (وزنه الجزئي 55,000) *والفيمنتين* (وزنه الجزيئي 58,000) *والسنمين* (وزنه الجزيئي 23,000) وكلها متوضعة في خطوط Z ويبدو أن الدزمين يصل اللييفات العضلية المتجاورة.

وخطوط *بروتين-N* (وزنه الجزيئي 60,000) تم عزلها من الخطوط N التي تسير موازية إلى خطوط Z على كل من الجانبين ومن خلال شريط I.

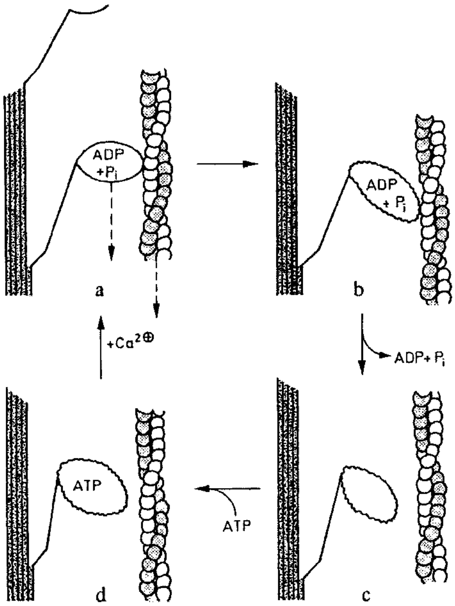
6.1.2.3.12 التقلص والارتخاء Contraction and Relaxation

إن إثارة العضلة عن طريق النبضة العصبية يسبب زوال استقطاب الغشاء الخارجي لخلية العضلة وبالتالي تحرير أيونات Ca^{2+} من الشُبيكة الهيولية العضلية. ويزيد تركيز أيونات Ca^{2+} في الهيولى العضلية للعضلة في دور الراحة بسرعة من 10^{-7} إلى 10^{-5} جزيء لكل ليتر. إن ارتباط أيونات Ca^{2+} مع معقد التروبونين يسبب تغيرات في الهيئة في هذا البروتين ونتيجة لذلك تحدث إزاحة ليفات التروبو ميوزين على طول خيط F-اكتين. وهكذا فإن المواقع المعاقة فراغياً على وحدات الاكتين تصبح معرضة للتآثر (التفاعل) مع رؤوس الميوزين. ويتم الحصول على الطاقة اللازمة لإزاحة رؤوس الميوزين غير المرتبطة من حلمهة

ثلاثي فوسفات الادينوزين ATP. تبقى نواتج هذه الحلمهة منتجات ATP وADP وفوسفات غير عضوية (P_i) على رؤوس الميوزين، التي ترتبط الآن إلى موحود الاكتين (الشكل a11.12) وبالتالي فإن رؤوس الميوزين المرتبطة الآن إلى الاكتين، تُجبر على التعرض لتغير في الهيئة الذي يجبر الخيوط الدقيقة على التحرك نسبياً نحو الخيوط السميكة (الشكل b11.12).

إن الخيوط الدقيقة ورؤوس الخيوط السميكة تنعكس قليلاً بين خطوط Z، وعليه فإن الخيطين الرفيعين اللذين يتفاعلان مع خيط سميك واحد يسحبان نحو بعضهما ليؤدي ذلك إلى تقصير المسافة بين خطوط Z.

وعندما تحرر رؤوس الميوزين ADP وP_i وتصبح منفصلة من الخيوط الرفيعة (الشكل c11.12) تصبح الرؤوس مستعدة لالتقاط شحنات طازجة من ATP (الشكل d11.12) وإذا ظل تركيز أيونات Ca^{2+} في الهيولى العضلية عالياً يتحلمه ATP ثانياً ويتكرر تآثر رؤوس الميوزين مع الخيوط الرفيعة (الشكل a11.12). ومع ذلك إذا قل تركيز أيونات Ca^{2+} في غضون ذلك، و لم يحدث حلمهة لـــ ATP، يمنع التربو ميوزين ثانية وصول رؤوس الميوزين إلى مقرات الارتباط مع الأكتين وترجع العضلة إلى حالة الراحة. إن النقص في تركيز أيونات Ca^{2+} عند انتهاء استثارة العضلة، وإن الزيادة في Ca^{2+} أثناء الاستثارة بمعنـــي تدفق أيونات الكالسيوم، يتم التحكم فيه بوساطة شُبيكة الهيولى العضلية. و يكون تركيز أيونات Ca^{2+} منخفضاً في الهيولى العضلية في حالة الراحة بينما يكون عالياً في داخل شُبيكة الهيولى العضلية. وعندما ينخفض مستوى ATP لا ينفصل الميوزين عن خيوط الأكتين. وتظل العضلة في حالة قاسية ومتقلصة تسمى حالة التصلب الجيفي (الشكل 4.12) وبالتالي فإن ارتخاء العضلة يعتمد على إعادة توليد ATP.



الشكل 11.12: العمليات الجزيئية المكتنفة في تقلص العضلات (بحسب *Karlsson*، 1977)

7.1.2.3.12 الاكتوميوزين Actomyosin

تشكل محاليل F-اكتين وميوزين ذات القوة الأيونية العالية ($\mu = 0.6$) في المختبر *in vitro* معقداً يُسمى اكتوميوزين، وينعكس تشكيل المعقد بزيادة اللزوجة التـــي تحدث عند نسبة مولية محددة: 1 جزيء من ميوزين لكل 2 جزيء من G-اكتين وهي الوحدة الأساسية لخيط F-اكتين ثنائي الحلزون. ويبدو أن بنية حسكية الشكل تشكلت وهي التـــي تتكون من جزيء

من ميوزين مطمور في عمود فقري مصنوع من F-اكتين ثنائي الحلزون. وإن إضافة ATP للاكتوميوزين تسبب انخفاضاً مباشراً في اللزوجة ناتجاً عن تحلل المعقد. وعند إضافة ATP متبوعاً بإضافة أيونات Ca^{2+} يتم تنشيط الاتيباز الخاص بالميوزين، ويتحلمه ATP ويستعاد معقد الأكتو ميوزين ثانيةً بعد تناقص تركيز ATP

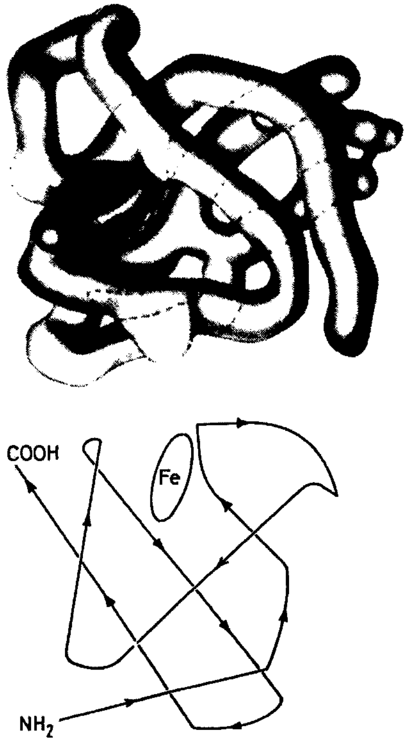
ويُحْصَل عند تدوير (دوران سريع) محلول الأكتوميوزين في ماء على ألياف تماثل الألياف العضلية التـــي تنقبض في وجود ATP وإن استخلاص الألياف العضلية بالغليسرين يزيل كل المكونات الذائبة ويقضي على شبه نفاذية الغشاء. وتظهر نمذجة النظام العضلي كل التفاعلات الداخلية التـــي تصاحب تقلص العضلة بعد إعادة إضافة ATP وCa^{2+}. وهذا النموذج ونماذج أخري مشابهة توضح أن آلية تقلص العضلة مفهوم من حيث المبدأ بالرغم من عدم وضوح بعض التفاصيل الجزئية.

2.2.3.12 البروتينات الذائبة Soluble Proteins

تشكل البروتينات الذائبة حوالي 25-30% من إجمالي بروتين الأنسجة العضلية. وهي تتكون من حوالي 50 مكوناً معظمها أنزيمات وميوغلوبين (قارن الجدول 5.12). و تعزى لزوجة الهيولى العضلية العالية إلى التركيز العالي للبروتينات الذائبة التـــي تُكون حوالي 20-30%. و ترتبط الإنزيمات الحالة للسكر مع الليفات العضلية للبروتينات داخل الجسم الحي.

1.2.2.3.12 الإنزيمات Enzymes

تحتوي الهيولى العضلية معظم الإنزيمات المطلوبة لتدعيم مسارات تحلل الغلوكوز ودورة السكريات الخماسية المفسفرة. ويكوّن إنزيم 3-فوسفات الديهيدروجينيز أكثر من 20% البروتينات الكلية الذائبة. وتوجد أيضاً سلسلة من الإنزيمات المكتنفة في استقلاب ATP مثل الكرياتين الفوسفوكيناز وADP نازع الأمين (قارن 6.3.12 و8.3.12).

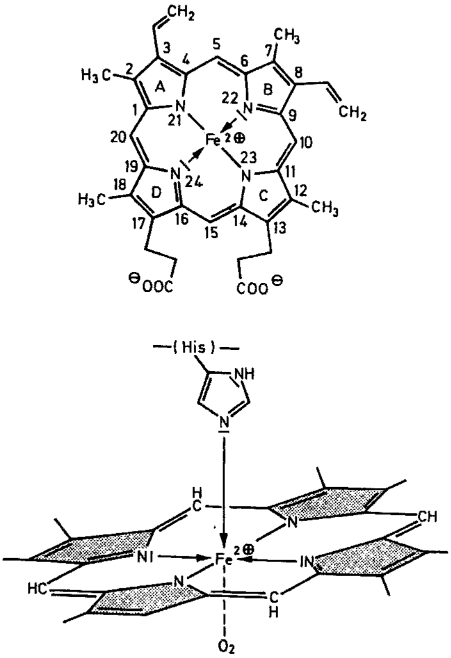


الشكل 12.12: (a) نموذج جزيئي للميوغلوبين، (b) تمثيل تخطيطي لمساق سلسلة الببتيد (بحسب *Schormueller*، 1965)

2.2.2.3.12 الميوغلوبين Myoglobin

وتحتوي المادة المجففة للأنسجة العضلية 1% في المتوسط من صباغ الميوغلوبين البنفسجي الأحمر ومع ذلك تختلف الكمية بين اللحوم الحمراء والبيضاء اختلافاً كبيراً.

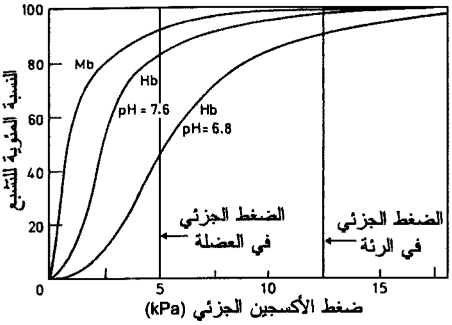
يتكون الميوغلوبين من سلسلة ببتيدات (غلوبين) ذات وزن جزيئي 16.8 kdal، وله بنية أولية وثالثية معروفة (الشكل 12.12). ويوجد مكون الصباغ بالجيب الكاره للماء من الغلوبين ويرتبط مع ثمالة الهستيدين (His 93) للبروتين. وإن الصباغ، هيم، هو نفسه الموجود في الهيموغلوبين (صباغ الدم) أي الحديد Fe^{2+} مع البروتوبورفيرين (الشكل 13.12).



الشكل 13.12: بيئة ثمانية الوجوه لـ بروتوبورفيرين Fe^{2+} Fe^{2+}-protoporphyrin مع حلقة الاميدازول لثمالة هيستدين غلوبين والأكسجين (بحسب *Karlsson*، 1965)

يزوّد الميوغلوبين بالأكسجين لقدرته على الاتحاد مع الأكسجين بطريقة عكوسة. وإن مقارنة منحنـــي ارتباط الأكسجين مع الهيموغلوبين ومع الميوغلوبين (الشكل 14.12) توضح بأنه عند مستوى ضغط منخفض للأكسجين P_{o2} مثل الموجود في العضلة، يطلق الهيموغلوبين الأوكسجين إلى الميوغلوبين. والشكل السينـــي لمنحنـــى ارتباط O_2 مع الهيموغلوبين يعزى إلى البنية الرباعية. وهي تتكون من أربع سلاسل من متعدد الببتيد مع جزيء صباغ واحد يرتبط بكل منها. وإن ارتباط O_2 لأربعة جزيئات من الصباغ يحدث بطريقة تعاونية بسبب التأثير التفارعي ولهذا فإن درجة التشبع S يعبر عنها بالمعادلة الآتية: (حيث أن p_{O2} = ضغط الأوكسجين الجزئي؛ k = ثابت التحلل لمعقد O_2 مع البروتين).

$$S = \frac{k \cdot p_{O_2}^n}{1 + k \cdot p_{O_2}^n} \qquad (1.12)$$



الشكل 14.12: منحنيات ارتباط الأكسجين مع الميوغلوبين، الهيموغلوبين

وتكون بالنسبة للهيموغلوبين $n \sim 2.8$ (منحنـــي التشبع السيني) وللميوغلوبين تكون $n = 1$ (منحنـــي قطع زائد مشبع) وإن كفاءة انتقال O_2 من الهيموغلوبين إلى الميوغلوبين تتحسن بعد ذلك بانخفاض pH حيث أن ارتباط الأوكسجين يعتمد على pH (تأثير *Bohr*).

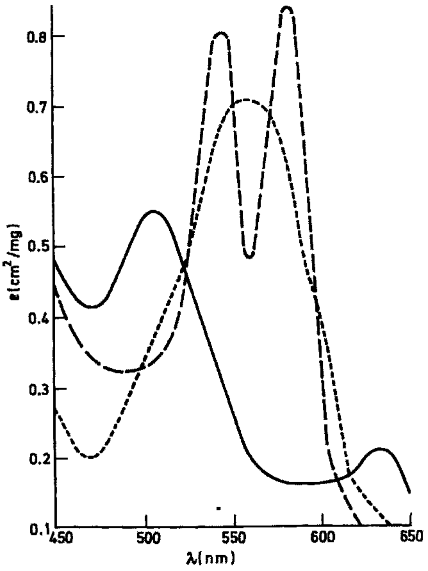
يرتبط حوالي 10% من الحديد بالميوغلوبين في الحيوانات الحية. ويكون 95% من كل الحديد في عضلة بقرية مدمّاة جيداً من الدم مرتبطاً بالميوغلوبين، وعلى خلاف الميوغلوبين يساهم الهيموغلوبين بنسبة قليلة في لون اللحم. وإن مساهمة الأصباغ الملونة الأخرى مثل السيتوكرومات تكون شبة معدومة ومع ذلك يجب أن يعطي اهتماماً لحقيقة أن الشكل المرئي لقطعة من اللحم يتأثر ليس فقط بامتصاص الضوء للأصباغ الملونة مثل الميوغلوبين الأولي ولكن أيضاً بتشتت الضوء بوساطة سطح الليفة العضلية. ويمكن الحصول على لون أحمر لامع عندما يكون عامل الامتصاص عالياً وعامل التشتت منخفضاً. والميوغلوبين (Mb) يكون أرجوانياً (طول موجة الامتصاص القصوي 555 nm) والميوغلوبين المؤكسج (MbO_2) وهو مركب تشاركي من الميوغلوبين والأوكسجين لونه يكون أحمر ولامعاً (طول موجة امتصاص قصوي 542 و580 nm) وناتج تأكسد الميوغلوبين في حالة الحديد الثلاثي ويسمي الميتميوغلوبين (MMb^+) لونه بنـــي (طول موجة امتصاص قصوي 505 و635nm) وبعض اللجائن[1] الأخرى مثل مانحات الزوج الالكتروني مثل CO، NO، N_3^- ، CN^- هي مثل O_2 ترتبط تشاركياً وتسبب معقدات قليلة الغَزْل[2] وطيف امتصاص مشابه، وبالتالي تعطي لوناً مشابهاً لـــ MbO2 ويظهر (الشكل 15.12) أطياف امتصاص متعددة للميوغلوبين.

إن الهيم الخالي من الغلوبين (الهيم الحر، Fe^{2+}-بروتوبورفرين) لا يكون معقداً مع الأكسجين بل أنه يتأكسد بسرعة إلى هيمين (Fe^{3+}-بروتوبورفرين). إن أهم متطلبات ارتباط عكوس لـــ O_2 هو جود لجين مانح مؤثر في مقر محور الحديد، الذي يرتبط بتشكيل معقد هرمي رباعي. وإن سلسلة الايميدازول الجانبية لـــ His^{93} للميوغلوبين تقوم بهذه الوظيفة، وبعد التآثر مع اللجين الخامس، يرتفع الحديد فوق مستوى الهيم بمقدار: 0.05 nm وبارتباط اللجين السادس يرجع الحديد إلى موقعه الأصلي في مستوى الهيم؛ وبما أن مسافة الرابطة Fe–N (His^{93}) تبقى ثابتة يحدث انزياح للجين الخامس His^{93}، His الدانـــي) (أي يقترب His^{93} من هيستدين آخر) ويتبع ذلك حدوث تغيّر في هيئة الغلوبين

---

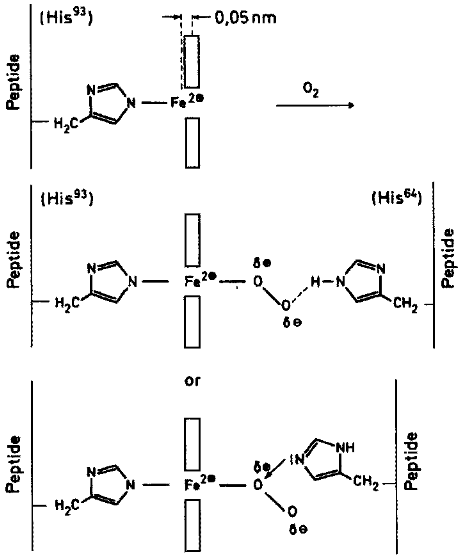
[1] لجين: جزيء يلتحم بجزيء آخر. (المدقق العلمي)

[2] الغَزْل: الدوران بسرعة. (المدقق العلمي)



الشكل 15.12: أطياف امتصاص الميوغلوبين - - -، الميوغلوبين المؤكسج — — — و الميتميوغلوبين ——— (بحسب *Fennema*، 1976)

تؤثر قاعدية اللجين الخامس في الارتباط مع اللجين السادس. حيث تكون حلقة الأميدازول His^{93} مانح π جيد وبالتالي تثبت معقد الأوكسجين. وإن قاعدة ضعيفة يمكن أن تحسن أكسدة الحديد أكثر من تكون معقد بينما قاعدة أقوى يمكن أن تزيد من ثبات المعقد وتقلل احتمال أكسدة الحديد. ومن وجهة النظر الكيميائية الحيوية يمكن أن يُعدّ المؤثر الأخير سلبياً (مزود O_2) بينما من وجهة النظر الغذائية يكون مرغوباً فيه وبالتالي إيجابـي (لحم لونه أحمر لامع وثابت).

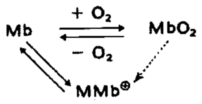


(2.12)

وكما ذكر سابقاً يقع His^{93} في الجيب الكارة للماء الخاص بجزئ الميوغلوبين وإن كثافة الالكترونات وبالتالي حالة التأكسد للحديد يتم تنظيمها عن طريق اعطاء ونزع البروتونات من حلقة الأميدازول. ومع زيادة الـ pH توجد زيادة في القاعدية وبالتالي زيادة في الارتباط بالـ O_2 (تأثير *Bohr*؛ الشكل 14.12) وتشارك وحدة هستيدين ثانية (His^{64}) (His البعيد) للميوغلوبين في تثبيت معقد هيم-O_2 عن طريق تكوين جسر هيدروجينـي او رابطة أيونية بين N و O (قارن المعادلة 2.12)

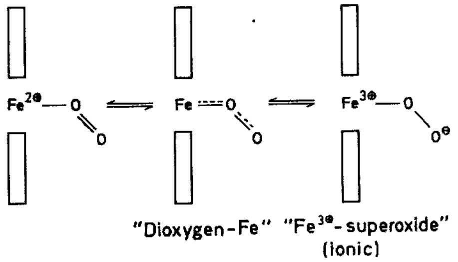
3.2.2.3.12 لون اللحم Color of Meat

يتحدد لون اللحم الطازج بنسبة الميوغلوبين (Mb) والميوغلوبين المؤكسج (MbO_2) والميتميوغلوبين (MMb^+):



(3.12)

يتكون مركب MbO_2 الثابت عند ضغط جزئي مرتفع من الأكسجين. وتكتسب قطع اللحم الطازج لوناً أحمر كرزياً بعمق 1سم والذى يعد دلالة على الجودة. ويحدث التأكسد البطيء والمستمر لمركبات MMb^+ عند ضغط جزئي منخفض للـ O_2. إن تغير $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$ ينعكس بتغير اللون من الأحمر إلى اللون البني. لا يكوّن +MMb معقد أوكسجين بما أن Fe^{3+} يبدو أقل كفاءة كمانح-π من Fe^{2+}. أما مع لجين مانح أفضل من O_2 (CN, NO, N_3^-) يتشكل معقد منخفض الغزل طيفه مشابه لطيف MbO_2. وإن التغير في Fe^{2+} إلى Fe^{3+} يصنف على أنه أكسدة ذاتية.



(4.12)

يتفارق جزيء الأكسجين عن الهيم آخذاً معه كهروباً من الحديد، وبعد بَرْتَنَة (ضم بروتون) ذرة الأوكسجين الخارجية الأكثر سلبية، ليشكل جذر هيدروكسي، وهو الحمض المقترن للأنيون مفرط الأكسدة (قارن 4.1.2.7.3) وقد ينشأ البرتون من ثمالة الهيستدين البعيدة أو ثمالات غلوبين أخرى، أو من الوسط المحيط وتتسارع الأكسدة الذاتية بانخفاض pH وإن السبب هو زيادة تفارق معقد الصباغ والبروتين.

$$Globin + Heme \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\leftrightarrow}} Myoglobin \qquad (5.12)$$

يكون pH اللحم بعد الذبح مباشرة مساوياً أو قريباً من 7 وعندها يكون ثابت الاتزان مساوياً: $K = k_1/k_{-1} = 10^{12} - 10^{-15}$ $mole^{-1}$. يخفض تحلل السكريات، أثناء التصلب، pH اللحم إلى 5-6 ويصبح الميوغلوبين شديد الحساسية للأكسدة الذاتية.

يعتمد ثبات مركب MbO_2 بدرجة كبيرة على درجة الحرارة. وإن نصف عمره τ عند pH 5 يكون 2.8 ساعة عند درجة 25°م ولمدة 5 أيام عند 0°م. ويمتلك اللحم الطازج نظاماً "آلية" لإرجاع مركب MMb^+ ثانية إلى Mb. وبالرغم من أنه توجد تفاعلات إنزيمية ولا إنزيمية مختلفة تشارك في هذا النظام يكون دورها في الحفاظ على لون للحم الطازج غير واضح. ويقترح أحد الافتراضات مشاركة NADH-سيتوكروم-b_5 ردكتيز. وهذا الإنزيم الذي تم اكتشافه في اللحم يختزل مركب MMb^+ و MHb^+. وبالإضافة هناك سلسلة من ردكتيزات غير نوعية وتعرف أيضاً بالديافورايزات ومن المفترض أنها تلعب دوراً في هذا النظام. وإن التكون البطيء لمركب MMb^+ يمكن أن يكون معكوساً عند ضغط O_2 جزئي منخفض مثل الذى يوجد داخل قطعة اللحم أو في اللحم المغلف والمعلب. ولهذا السبب لضمان ثبات اللون فإن تغليف اللحم بمواد منفذة للأكسجين غير مناسب لأن قدرته الاختزالية تستنفذبعد فترة. لذا تصلح المواد غير المنفذة للأكسجين لتغليف اللحوم. وكل الأصباغ الملونة التـــي توجد على شكل Mb تتحول فقط إلى MbO_2 الأحمر اللامع عند فتح العبوة. ويمكن الحفاظ على لون اللحم أيضاً

تحت ظروف جوية متحكم بها. وإن خليطاً غازياً من CO والهواء يكون مناسباً في هذا الصدد.

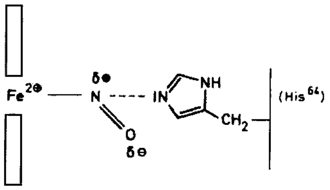
وتعزز أيونات النحاس إلى حد كبير التأكسد التلقائي للهيم بينما تكون أيونات المعادن الأخرى مثل Fe^{3+} وZn^{2+} أو Al^{3+} أقل فعالية.

4.2.2.3.12 المعالجة بالملح، والاحميرار [1] Curing, Reddening

يلعب تثبت اللون عن طريق إضافة أملاح النترات أو النيتريت (معالجة اللحم) دوراً هاماً في تصنيع اللحم حيث تؤكسد النيتريت مبدئياً الميوغلوبين إلى ميتميوغلوبين

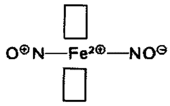
$$Mb + NO_2^- \rightarrow MMb^+ + NO \qquad (6.12)$$

ويكون أكسيد النتريت الناتج معقدات لامعة الاحمرار شديدة الثبات مع مركبات Mb، MMb^+، MbNO، MMb^+NO.



(7.12)

والمواد المختزلة مثل الاسكوربات والثيولات أو NADH تسرع الاحمرار باختزال أملاح النيتريت إلى NO وMMb^+ إلى Mb. ويتكون النيتروزيل ميوغلوبين MbNO وهو شديد الثبات عند غياب O_2. ومع ذلك في وجود O_2 يتأكسد NO المتحرر من تفارق MbNO إلى NO_2.



(8.12)

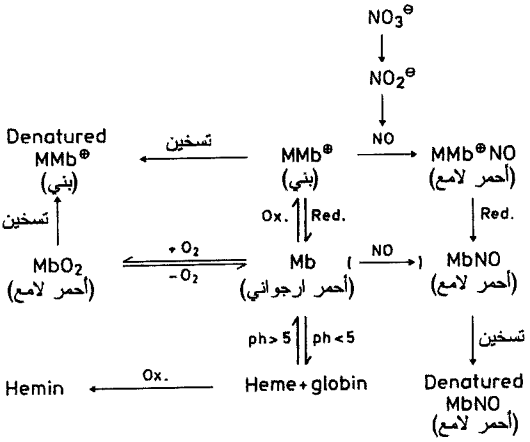
إن لون اللحم المعالج يكون ثابتاً للحرارة. ويوجد MbNO المُمسّخ في اللحم المسخن أو بسبب تحلل معقد الصبغات البروتينية ويوجد الهيم مع لجين NO موجود في مقرات ارتباط محورية: أما MbNO فيعمل كمضاد للأكسدة يحمي اللحم من فوق أكسدة الشحوم. وكما يظهر في معادلة 9.12 فان مركب MbNO يحبس جذر بيروكسيل $ROO^•$ مع تكوين الميوغلوبين والنيتريت. ويعاد تكوين مركب MbNO في وجود المواد المختزلة المذكورة سابقاً.

$$\begin{aligned} &ROO^\bullet + MbNO + H_2O \rightarrow ROOH + Mb + HNO_2 \\ &ROOH + 2MbNO + H_2O \rightarrow ROH + 2MB + 2HNO_2 \end{aligned} \qquad (9.12)$$

يلاحظ تغير اللون إلى البنـــي عند تسخين اللحم غير المعالج. ويوجد معقد Fe^{3+}، الذى تنشغل مقرات تناسقه الخامسة والسادسة بثمالة هستيدين بروتين اللحم المُمسّخ.

تبين تفاعلات الميوغلوبين المتعلقة بلون اللحم تخطيطياً في (الشكل 16.12).

[1] الاحميرار: اشتدّ احمراره على التدريج. (المدقق العلمي)



الشكل 16.12: تفاعلات الميوغلوبين (Mb: الميوغلوبين، MMb^+: metmyoglobin، MbO_2: الأوكسي ميوغلوبين، MbNO: نتروزيل ميوغلوبين nitrosylmyoglobin، MMb^+NO : nitrosylmetmyoglobin (نتروزيل ميتميوغلوبين)

3.2.3.12 البروتينات عديمة الذوبان Insoluble proteins

إن الجزء الأساسي للبروتينات غير الذوابة في الماء أو في المحاليل الملحية هي بروتينات الأنسجة الضامة. وإن الأغشية والأجزاء غير الذائبة من جهاز التقلص مشمولة في هذه المجموعة (قارن 4.1.2.3.12).

تحتوي الأنسجة الضامة أنواعاً مختلفة من الخلايا. وهذه الخلايا تُخلّق مواد غير متبلورة بين الخلايا (السكريات - والشحوم - والبروتينات) التي تنطمر بها ألياف الكولاجين.

توجد البروتينات الشحمية غالباً في الأغشية. وتكون الشحوم حوالي 3-4% من أنسجة العضلات وتوجد في الأغشية وهي تتكون من شحوم مفسفرة وغلسريدات ثلاثية وكوليسترول. ويتباين جزء الشحوم المفسفرة بدرجة كبيرة حيث تكوّن 50% من غشاء البلازما و50% من غشاء المتقدرات.

الجدول 6.12: تركيب الأحماض الأمينية لبروتينات العضلات (القيم بالغرام/16 غ نتروجين)

حمض أميني	عضله البقر إجمالي	عضله الطيور إجمالي[a]	ميوزين	اكتين (جلد العجل)	كولاجين	ايلاستين
Aspartic acid	9.7–9.9	9.7–11.0	10.9	10.4	5.4	1.0
Threonine	4.8	3.5–4.5	4.7	6.7	2.1	1.1
Serine	4.1–4.5	–	4.1	5.6	2.9	0.9
Glutamic acid	15.8–16.2	16–18	21.9	14.2	9.7	2.4
Proline	3.0–4.1	–	2.4	4.9	13.0	11.6
Hydroxyproline					10.5	1.5
Glycine	4.6–6.1	4.6–6.7	2.8	4.8	22.5	25.5
Alanine	6.1–6.3	–	6.7	6.1	8.2	21.1
Cystine	1.3–1.5	–	1.0	1.3	0	0.3
Valine	4.8–5.5	4.7–4.9	4.7	4.7	2.9	16.5
Methionine	4.1–4.5	–	3.1	4.3	0.7	Trace
Isoleucine	5.2	4.6–5.2	5.3	7.2 }	4.8[b]	3.7
Leucine	8.1–8.7	7.3–7.8	9.9	7.9 }		8.6
Tyrosine	3.8–4.0	–	3.1	5.6	1.2	1.3
Phenylalanine	3.8–4.5	3.7–3.9	4.5	4.6	2.2	5.9
Lysine	9.2–9.4	8.3–8.8	11.9	7.3	3.9	0.5
Hydroxylysine					1.1	–
Histidine	3.7–3.9	2.2–2.3	2.2	2.8	0.7	0.1
Arginine	5.3–5.5	5.7–6.1	6.8	6.3	7.6	1.2
Tryptophan	–	–	0.8	2.0	0	–

[a] دجاج - بط - ديك رومي متوسط قيمة

[b] مجموع ايزليوسين وليسين

1.3.2.3.12 الكولاجين Collagen

يكوّن الكولاجين حوالي 20-25% من إجمالي البروتين في الثدييات. و(الجدول 6.12) يظهر المعلومات حول تركيب الأحماض الأمينية. ومن أهم مميزاتها المحتوى العالي من الغليسين والبرولين ووجود مركب 4-هيدروكسي برولين و5-هيدروكسي ليزين. وحيث أن وجود الهيدروكسي برولين مقيد بالأنسجة الضامة فإن تقدير كميته تعطي معلومات كمية على مدى تضمين الأنسجة الضامة في منتجات اللحوم.

ويحتوى الكولاجين أيضاً السكريات (غلوكوز وغالاكتوز) وهى تكون متصلة بثمالة هيدروكسى ليزين لسلسلة الببتدات بوساطة رابطة غليكوسيدية. وإن جود مركب 2-O-α-D-glucosyl-O-β-D-galactosyl-hydroxylysine ومركب -O-β-D galactosyl-hydroxylysine أصبح مؤكداً.

الجدول 7.12: أنواع الكولاجين

النموذج	سلسله ببتيدات[a]	التركيب الجزيئي	الوجود
I	α^1, α^2	$[\alpha^1(I)]_2\,\alpha^2(I)$	الجلد، الأوتار العضلات، العظام، غمد العضلة
II	α^1	$[\alpha^1(II)]_3$	الغضروف
III	α^1	$[\alpha^1(III)]_3$	جلد الجنين، الجهاز القلبـــي، الغشاء الزلالى، الاعضاء الداخلية، العضلة (ظهارة الحزمة العضلية)
IV	α^1, α^2	$[\alpha^1(IV)]_3$ (?)[b]	الغشاء القاعدى، كبسوله العدسات
		(?)	الكبيبات الغشاء المشيمى، الرئه — العضلة (غمد الليف العضلي)
V	αA, αB, αC (?)	$[AB]_2\,\alpha A$ أو$(\alpha B)_3 + (\alpha A)_3$	الحبل السري، الجهاز القلبـــي، الرئة، العضلة (غمد الليف العضلي)
		$(\alpha C)_3$ (?)	مكون ثانوي لعدة أنسجة

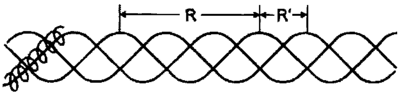
[a] حيث أن سلاسل α من أنواع مختلفة من الكولاجين تختلف يطلق عليها $\alpha^1(I)$، $\alpha^1(II)$، $\alpha^1(III)$ إلخ

[b] (؟) لم يعرف تماماً

وتُعرف أنواع مختلفة للكولاجين وهى مميزة للأعضاء المختلفة وكذلك لطبقات الأنسجة الضامة المختلفة للأنسجة العضلية (قارن 1.2.12). ويظهر (الجدول 7.12) مراجعة شاملة. وتتابع الأحماض الأمينية في سلسلة-α^1 للكولاجين نوع I لخلية الجلد في الثدييات يظهر في (الجدول 8.12). إنه نموذجي في أن يكون كل ثالث ثمالة في هذا التتابع هي غليسين. وقد لوحظ الانحراف عن هذا التسلسل النمطي فقط عند نهاية السلسلة. والتتالى المتكرر يكون:

Gly – Pro – Hyp– .

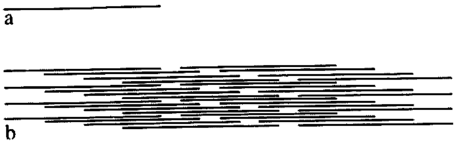
إن الإنزيمات المضيفة لمجموعة الهيدروكسيل في الفقاريات، نتيجة لنوعيتها، توضّع حمض الهيدروكسى برولين بصفة دائمة قبل الغليسين في تتابع الأحماض الأمينية (الجدول 8.12).



الشكل 17.12: تمثيل تخطيطي لهيئة تروبوكولاجين tropocollagen (الدور R = 8.7 nm، R′ = 2.9 nm pseudoperiod الدور الكاذب)

يتكون الكولاجين من ثلاثة سلاسل ببتيدية تكون مختلفة أو متماثلة اعتماداً على النمط (قارن الجدول 7.12). وإن السلاسل الببتيدية الثلاث، التي لكل منها بنية حلزونية، تكوّن معاً سلسلة حلزونية ثلاثية الطيقان لها بنية تماثل بنية عديد غليسين II. وتظهر الحلزونة الثلاثية من هذا النوع في (الشكل 17.12). والوحدة الأساسية لبنية ليفة الكولاجين تسمى التروبوكولاجين. وهي ذات وزن جزيئي يعادل 30 kdal تقريباً وبطول 280 nm تقريبا وقطر 1.4-1.5 nm، والكولاجين واحد من أطول البروتينات. وترتبط ألياف التربوكولاجين بطريقة محددة لتكون ألياف الكولاجين كما هو موضح في (الشكل

18.12). إن ترابط الصفوف المتجاورة ليس تماماً بل ينـــزاح بمقدار ربع طول التروبوكولاجين (مصفوفة ربعية الترنح). وهذا هو المسؤول عن التخطيط العرضى لألياف الكولاجين.



الشكل 18.12: بناء ألياف الكولاجين (b) من جزيئات tropocollagen (a)

الجدول 8.12: تتابع كولاجين جلد الثدييات، سلسلة α^1

P P* P R P* V Q P* S K S A K A R A P* E P* A P* A P* P* A A V S E P* A R R T L
V E K H A A P N P A P P A P E P K V A D A P P P P P V A A A P H P R F
S G G G G G G G G G G G G G G G G G G G G G G G G G G G G G G G G G S
V P* A K* N D A A R T P* K P* P* A A A R P* R A P* A A P* P* R S P* P* V K* A R L
G P E M E D E P A D E P L R K P E E A D P P D S P P Q P A A P I P P D
A G G G G G G G G G G G G G G G G G G G G G G G G G G G G G G G G G Y
S Q D P* P* R K A P* K R A A B P* P* P* P* A K P* P* K R P* P* A Q E P* I R S P* G
K F D L S A A A F N A V E Z E P P F D P P E A A P P I K R P P B A P‡ G
E G G G G G G G G G G G G G G G G G G G G G G G G G G G G G G G G G S
D Q N A P* A A A P* P* R D P* A A Q A R K P* I R A K* A V Q P* S A A Z S I P
Y P K T E S A P A A K A R P A A P E A L P D D P N E P E E P P Z P P P
G G G G G G G G G G G G G G G G G G G G G G G G G G G G G G G G G G G
Y P* P* P* K P* P* P* A P* E P* A P* K A P* R D A T P* P* P* S P* P S P* T T T Q P* P*
S A P L P P F p I E E F E P P E L A N A L A E A P R T P P E E Z E L P
M G G G G G G G G G G G G G G G G G G G G G G G G G G G G G G G G G G Y
Z* P* P* R A P* P* P* P* S A R P* T P* D Q S P* R R P K V P* A P* P* A R R K* P* N P* Y
P P A P R P E A N P S S K F K F P A E V T A N P P A L L D D B S L P R
G G G G G G G G G G G G G G G G G G G G G G G G G G G G G G G G G G G
P* R Q T R T R N K P* P* K D M A P* P* N P* D A P* I V T A P* P* K S R P* D P* G
L P P N E P V A P P G P P V P S A A M K P Q P R E P F P A K P P K P D
G G G G G G G G G G G G G G G G G G G G G G G G G G G G G G G G G G H
R M P* K P* T Q K P* Q R A P* A V A L R Q P S D P* A R D R M P* A Q P* P* P* A
P P P A L P P A A V E P S Q A P D P L A P A P A P A E P S P P P S P K
G G G G G G G G G G G G G G G G G G G G G G G G G G G G G G G G G G Z
S S R D R P* E P* S A P* P* P* R P* Q P* A P* D A P* A P* K P* R P* D V A Q A A Q
P A Q L P P S Q P P P S S A P E V P A A E P P F S A Q P R P P L S P Q
G G G G G G G G G G G G G G G G G G G G G G G G G G G G G G G G G G P
M P* P* S M A R D D P* P* R T P* P* R Q P* Q K K A A T E K P* R P* P* R S P* A P
P E R F Q A A A P E L E L P V E E P S P D F P A K E L E S A A F P D Q
G G G G G G G G G G G G G G G G G G G G G G G G G G G G G G G G G G P

[a] Z* حمض كربوكسليك برولين، P*: 4-هيدروكسي بيروليدين، K*: 5-هيدروكسي ليزين، P‡: هيدروكسي برولين

[b] يشتق التتابع من تتابع شبيه لكولاجين الجلد للثدييات المختلفة

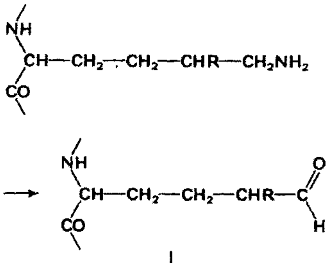
يبين الجدول 9.12 صورة مجهرية لألياف الكولاجين في عضلة لحم بقري. تتقوى ألياف الكولاجين أثناء النضج أوالتعتيق وتستقر مبدئياً بروابط متصالبة تشاركية، وهكذا فإن الروابط الاعتراضية أو المتصالبة تمنح ألياف الكولاجين القوة الميكانيكية. يكتنف تشكيل الروابط المتصالبة أو الاعتراضية التفاعلات التالية:

- أكسدة إنزيمية لحمض لايزين وهيدروكسي ليزين إلى ω الألدهيد المماثل
- تحويل هذه الألدهيدات إلى مركبات الدول والديمين
- استقرار هذه المركبات الأولية بتفاعلات إرجاع أو أكسدة إضافية

الشكل 19.12: ألياف الكولاجين من عضلة لحم بقري (باسطة كعبرية)؛ المجهر الإلكتروني المرسال؛ عينة مثبتة بـــ 2% glutaraldehyde/ paraformaldehyde، شريط: 0.5 µm. (بحسب *Elkhalifa* er al.، 1988)

يبدو أن ثمالات معينة فقط هي التـــي تخضع للتفاعل وأساساً في نهاية المنطقة غير الحلزونية للسلسلة الببتيدية.

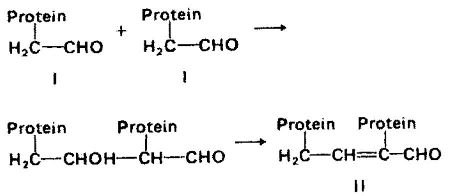
وتتأكسد ثمالات الليسين وهيدروكسي ليسين داخل السلسلة الببتيدية بوساطة إنزيم يحتاج إلى Cu^{2+} وبيريدوكسال الفوسفات لنشاطه وهو ينتمي إلى الأمين أوكسيداز. وهذا التفاعل ينتج ثمالات α-امينو حمض الأديبيك وشبيه الالدهيد مرتبطة بسلسلة الببتيد الموجودة (R = H or OH):



(10.12) I

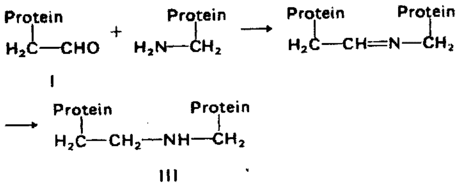
ويمكن أن تتفاعل السلسلتان المحتويتان على الألدهيد من خلال تفاعل تكاثف الدولي متبوعاً بإزالة الماء لتكوين آصرة[1] متصالبة.

[1] أصَرَهُ: أصْراً: عَقَده وشدَّهُ. (المدقق العلمي)



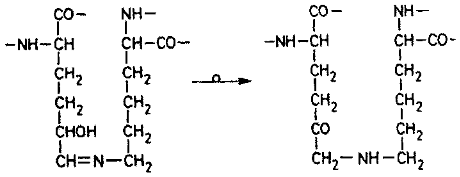
(11.12)

وتقدر أن تتفاعل سلسلة عديدة الببتيد لها ثمالة ألدهيد (I) مع ثمالة ليسين من السلسلة المجاورة لتكوين الديمين الذى يختزل علاوة على ذلك إلى ببتيد مرتبط ليزينونورليوسين (III).



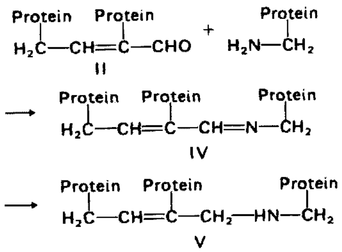
(12.12)

واذا تضمن التفاعل السابق هيدروكسى ليسين يمكن أن يتحول الألديمين المتكون سابقاً إلى البيتا امينوكيتون أكثر ثباتاً عن طريق ترتيب *Amadori* (قارن 1.4.4.2.4).



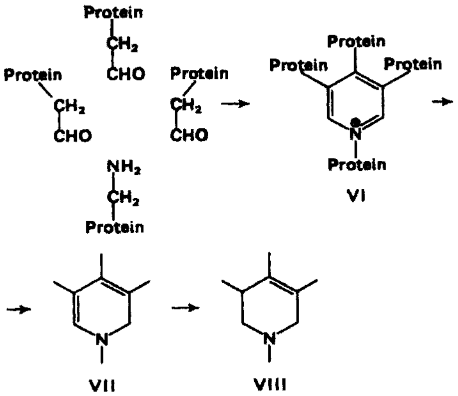
(13.12)

وبالمثل فإن الدهيد II يمكن ان يتفاعل مع ثمالة الليسين من خلال دهيدروميروديزموزين المتوسط (IV) إلى ميرودموزين (V) وبالتالي يزود بآصرة متصالبة بين ثلاث سلاسل متجاورة من عديد الببتيد المجاور.



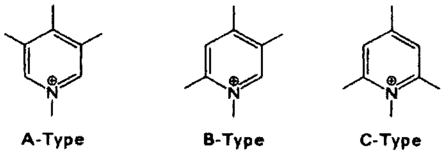
(14.12)

وأثناء تفاعل ثلاثة جزيئات من الألدهيد من نمط I مع ثمالة ليسين (في الواقع إجمالي أربع سلاسل جانبية من الليسين تشارك في العملية). يتكون مشتق من البيريدرين الذى يعتمد على مدى الاختزال ليعطي الديزموزين (VI) وثنائى هيدرو (VII) هيدروديزموزين (VIII).



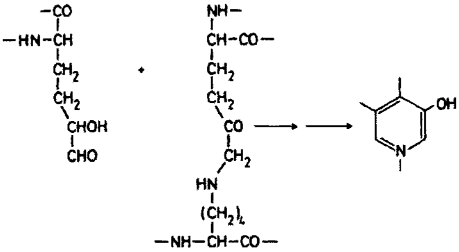
(15.12)

واعتماداً على نوع التكاثف، وإضافة إلى ديزموزين VI الذي يشار إليه كمنتج تكاثف نمط A، تلاحظ حلقات بطرز استبدال أخرى مثل منتجات تكاثف نمط-B و-C.



(16.12)

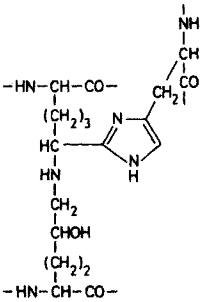
قد أمكن تحري البيريدينولين أيضاً. ويحتمل أنها تكونت من β-امينوكيتون وω-الدهيد ثمالة هيدروكسي ليسين.



(17.12)

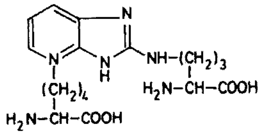
وقد أظهرت دراسة كولاجين عضلات لحم البقر زيادة محتوى البريدينولين مع زيادة عمر الحيوان وهو مثل محتوى الكولاجين يرتبط سلبياً مع طراوة اللحم. وتحتوى الأبقار شديدة السمنة محتوى بيريدينولين أكثر من الأبقار كثيرة السمنة.

ويمكن للهستيدين أن يشارك في تفاعلات روابط تصالبية كما يظهر من كشف مركب هيستيدينو هيدروكسيل ليسينور نورليوسين.



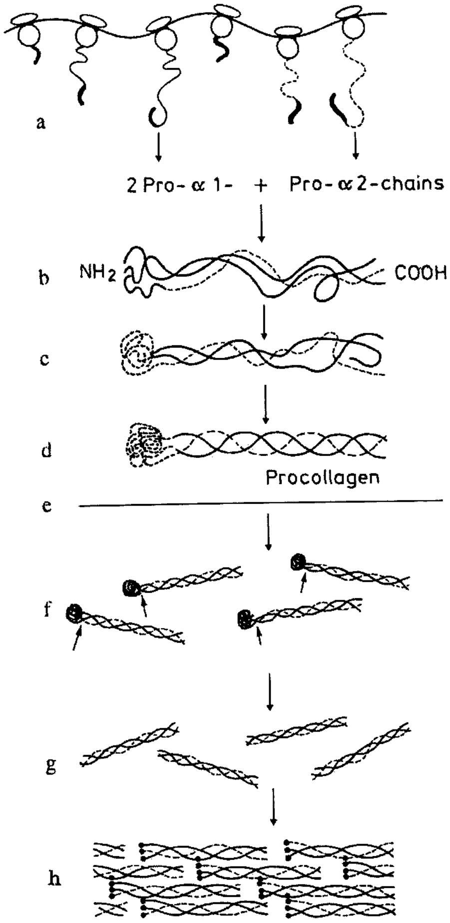
(18.12)

وإن الحمض الأميني بينتوسيدين أمكن الحصول عليه من الكولاجين حيث يشير إلى ارتباط الليسين والارجينين مع مشاركة البنتوز.



(19.12)

يمكن أن تحدث التفاعلات المذكورة سابقاً مع ثمالات الهيدروكسى ليسين الموجودة في الياف الكولاجين. وأمكن من جميع المركبات المذكورة عزل الهيدروكسى ليزنونورليوسين وثنائي هيدروكسى ليزينورنورليوسين من الكولاجين بكميات واضحة.

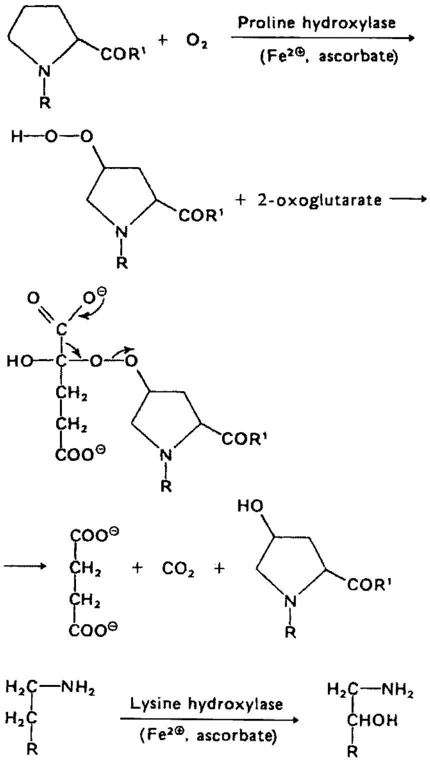


الشكل 20.12: تخليق الكولاجين (بحسب *Bornstein*، 1974). **(a)** عديد الريباسات Polysome، **(b)** إضافة الهيدروكسيل، **(c)** استقامة سلسلة، **(d)** تشكيل روابط ثنائي سلفيد، **(e)** غشاء الخلية، **(f)** عبور الغشاء، **(g)** حلمهة محدودة للـ tropocollagen، **(h)** تشكيل ألياف الكولاجين آصرة متصالبة.

وفي حالة النمط I يكون التخليق الحيوى (الشكل 20.12 h-a) للكولاجين متضمناً أولاً تخليق طلائع سلاسل البرو-α^1 والبرو-α^2. أما النهاية النيتروجينية لهذه الطلائع فتحتوي حوالي 25% من سلاسل α^1 و α^2 الممتدة (a). وتحدث إضافة هيدروكسيل لثمالات البرولين والليسين (قارن الصيغة 20.12) حالما يتم تحرير هذه السلاسل من عديد الريباسات.

ويتبع إعادة ترصيف السلاسل: ارتباط طاقين من pro-α^1 وسلسلة من pro-α^2 لتكوين حلزون ثلاثي الطيقان (b-d). والببتيدات الممتدة عند النهاية النيتروجينية تلعب دوراً واضحاً في هذه التفاعلات. ويحدث جسر ثنائي سلفيد بين الطيقان في هذا الطور لكي يثبت البنية. وبالتالي يجتاز البروكولاجين المتكون بهذه الطريقة غشاء الخلية التـــي تخلق بها (e). وتزال

الببتيدات ذات النهاية النيتروجينية بوساطة تحلل محدود للبروتين (f)، ويتحول البروكولاجين إلى تروبوكولاجين (g). وأخيراً يرصف التروبوكولاجين ليكون ليفة كولاجين (h). وعند هذه المرحلة يبدأ نضوج الكولاجين الذى يتواكب مع تقوية ألياف الكولاجين بروابط متصالبة تشاركية على طول ببتيدات الطيقان. و يبدأ النضوج بأكسدة الليسين الذى يُتبَع بالتفاعلات الموصوفة سابقاً.



(20.12)

ينتفخ الكولاجين ولكنه لا يذوب. ويمكن أن يتحلمه الكولاجين إنزيمياً بدرجات مختلفة بوساطة سلاسل من الكولاجينيز من مصادر مختلفة ونوعيات مختلفة والكولاجينيز في الفقاريات هو كولاجينيز معدنـــي يفلق رابطة معينة في الكولاجين الأصلي بينما الكولاجينيز من *Clostridium histolytcum* وهو معدني أيضاً يشطر الكولاجين بصفة تفاضلية عند ثمالة الغليسين مكوناً ببتيد ثلاثى.

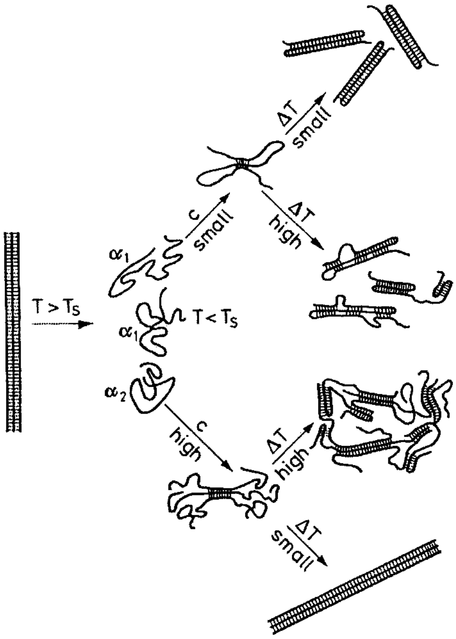
$$-\mathrm{Pro}-\mathrm{X}\overset{\downarrow}{-}\mathrm{Gly}-\mathrm{Pro}-\mathrm{X}\overset{\downarrow}{-}\mathrm{Gly}-\mathrm{Pro}- \qquad (21.12)$$

إن إنزيمات كولاجينيز وهي بروتينيزات سرين معروفة أيضاً.

يمكن أن ينشطر الكولاجين المُمَسَّخ الذي يتكون بعد الموت بتأثير حمض اللبن، أيضاً بوساطة إنزيمات اليحلول مثل يحلول كولاجنيز وسيستئين بروتنيز كاثبسين B_1. ويهاجم الببسين والتربسين الكولاجين المُمَسَّخ حرارياً.

من خصائص ليف الكولاجين السليم انكماشه عندما يسخّن (أي يطبخ أو يشوى). تختلف درجة حرارة الانكماش (T_S) باختلاف الأنواع فمثلاً في ليف السمك T_S هي 45° م، وفي الثدييات هي 60°-65° م، أما عندما يسخن الكولاجين الواطن إلى $T_S<T$ فيتحطم الحلزون ثلاثي الطيقان إلى حد كبير اعتماداً على الروابط المتصالبة. وتوجد، في هذه الحالة (الآن) البنية المحطمة على شكل وشائع عشوائية ذوابة في الماء تسمى الجيلاتين. واعتماداً على تركيز محلول الجيلاتين وعلى مدروج الحرارة

تحدث بنيات انتقالية منظمة أثناء التبريد. ويلخص الشكل 21.12 ترسيماً هذه التحولات وعند التركيز المنخفض يحدث طي رجوعي بين الجزيئات لطيقان مفردة أما في التركيز العالي والتبريد البطيء فيعاد بناء بنية تشابه البنية الأصلية الواطنة وحتى عند التركيز الأعلى والتبريد السريع يحصل على بنيات تتبادل فيها الشدف الحلزونية مع أجزاء ملفوفة عشوائياً من الطاق. وإن جميع هذه البنيات تقدر أن تستوقف كمية كبيرة من الماء وتشكل هلاماً جيلاتينياً.



الشكل 21.12: تحويل الكولاجين إلى الجيلاتين. (بحسب *Piez* and *Traub*، 1971).
T_s: انكماش في درجة الحرارة، T: درجة الحرارة، c: التركيز؛ (انظر النص)

وتحول الكولاجين إلى جيلاتين المذكور سابقاً يحدث أثناء طبخ وشوى اللحم. ومدى التحول إلى جيلاتين يتأثر بروابط الكولاجين التصالبية كما يتحدد بعمر الحيوان وكمية الحرارة المستخدمة (درجة الحرارة والوقت والضغط).

ويلعب الجيلاتين دوراً كمادة تهلم، وهو ينتج بكميات كبيرة من عظام الحيوانات أو الجلود بوساطة الأحماض أو القلويات ثم الاستخلاص بالماء. واعتماداً على العملية يمكن الحصول على منتجات تختلف في وزنها الجزيئي وبالتالي خواصها الغروية وبعض الأنواع تستخدم كجيلاتين غذائي والآخر يلعب دوراً هاماً في الصناعة (مستحلبات الأفلام وصناعة الصمغ).

2.3.2.3.12 ايلاستين Elastin

يوجد الايلاستين بكميات قليلة في الأنسجة الضامة بالتوازى مع الكولاجين. وهو بروتين غير قابل للانتفاخ وشديد الثبات (M_r 70,000) ويكون أليافاً مرنة. والبروتين يمتلك صفات تماثل المطاط ويمكن أن يشدّ ويعود إلى طوله وشكله الأصليين. وتوجد كميات كبيرة من الايلاستين في الأربطة وجدران الأوعية الدموية. والأربطة الموجودة في عنق الحيوانات العشبية غنية بصفة غير عادية بهذا البروتين. ويظهر الجدول 6.12 ان تركيبه من الأحماض الأمينية يختلف عن الكولاجين. وكميات الأحماض الأمينية الحامضية والقاعدية تكون منخفضة ومثال على ذلك غياب الهيدروكسى ليزين بينما محتوى الأحماض الأمينية ذات السلسلة الجانبية عديمة القطبية تزيد بطريقة كبيرة (Ala, Val) وهذا الفرق يوضح، أنه على خلاف الكولاجين، ينقص الايلاستين القدرة على الانتفاخ بالتسخين في الماء. وخواص الايلاستين تعتمد على الأواصر المتصالبة القوية التي تشتمل على

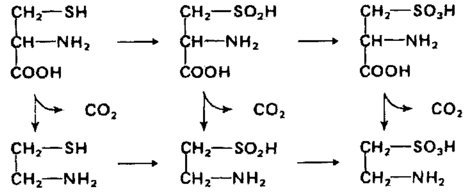
الدزموزينات الموصوفة في جزء الكولاجين (قارن المعادلة 15.12).

يتحلمه الايلاستين بوساطة إنزيم السيرين بروتيناز ايلاستاز الذى يفرز من البنكرياس. وهذا الإنزيم يشطر بصفة تفاضلية رابطة الببتيد عند المواضع الموجودة بها ثمالة الكاربونيل التـــي ليس لها سلسلة جانبية غير اروماتية وغير قطبية.

3.3.12 الأحماض الأمينية الحرة Free Amino Acids

يحتوي لحم عضلات البقر الطازج 0.1-0.3% أحماض أمينية حرة (على أساس الوزن الطازج) ويمكن تحري كل الأحماض الأمينية بكميات قليلة (<0.005) مع وجود الألانين (0.01-0.05%) وحمض الغلوتاميك (0.01-0.05%) بنسبة كبيرة.

ويحتوي جزء الأحماض الأمينية الحرة أيضاً 0.02-0.1% تورين (I). فإن التورين يجب أن يكون مكوناً أساسياً لهذا الجزء ويمكن الحصول عليه بوساطة التخليق الحيوى من السيستئين من خلال حمض السيستئيك أو عن طريق جانبـــي يشتمل على السيستامين والهيبوتورين.



(22.12) II I

إن الدور الكيميائى الحيوى للتورين يشتمل على اشتقاق الأحماض الصفراء (حمض التوروكوليك وحمض النوروكوليك منقوص الاكسجين) وينسب لهذا المركب وظيفة ناقل عصبـــي.

4.3.12 الببتيدات Peptides

إنّ خواص ببتيدات الـــ β-الانيل هستيدين والكارنوسين والانسرين والبلانين في العضلات موصوفة في مقطع 2.4.3.1 وتأثيرها في الطعام تمت مناقشته في مقطع 1.9.12.

5.3.12 الأمينيات Amines

يوجد الميثيل امين في لحم عضلات البقر الطازجة بنسبة 2 mg/kg بينما الأمينات الطيارة الأخرى فقد كشفت بكميات قليلة جداً أو نادرة مثل (ثنائى ميثيل وثلاثى ميثيل وايثيل وثنائى ايثيل والايزو بروبيل امين).

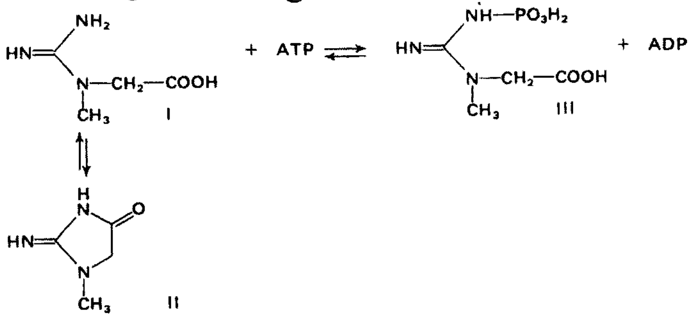
ينتج من الأمينات بيولوجية المنشأ بعد إزالة مجموعة الكاربوكسيل من الأحماض الأمينية (قارن 3.8.2.10) الهيستامين والتيرامين والبيترسين والكدافيرين التي أمكن التعرف عليها في لحم البقر والخنازير. وحيث إن هذه المواد هى نواتج استقلاب ميكرولي فقد كانت الدليل المقترح للجودة الميكروبية ووضعت في قرينة الأمينات بيولوجية المنشأ. (BAI = تركيز الأمينات الأربعة ملغ/كغ). وقيمة BAI أقل من 5 تدل على لحم نظيف، 5-20 مقبول (مرحلة مبكرة من التلوث الميكروبـــى)، 20-50 جودة رديئة وأكبر من 50 تمثل لحماً فاسداً. وإن قيمة BAI لمنتجات اللحوم المخمرة تكون أكبر بصفة طبيعية واقترح حد 500 ملغ/كغ للسلامى.

ومن الأمينات بيولوجية المنشأ الأخرى السبيرميدين [N-(3-امينو بروبيل)-1,4-بيتان ثنائي امين]، والسبرمين [N'-N- ثنائي-(3-امينوبروبيل)-1,4-بيتان ثنائي امين] والذى يتكون بوساطة النشوء الحيوي من البوتريسين والذى ينتمى إلى مكونات اللحم. وإن المركب الرئيسى هو السبرمين بتركيز يتراوح من 25-65 ملغ/كغ.

6.3.12 مركبات الجوانيدين Guanidine Compounds

يمثل الكرياتين والكرياتينين (I، II على التوالى) (قارن المعادلة 23.12) مكونات متميزة لأنسجة العضلات ويستخدم تقدير كميتها في تحديد وجود مستخلصات اللحم في المنتجات الغذائية. ويوجد الكرياتين في لحم البقر الطازج بنسبة 0.3-0.6% والكرياتينين بنسبة 0.02-0.04%.

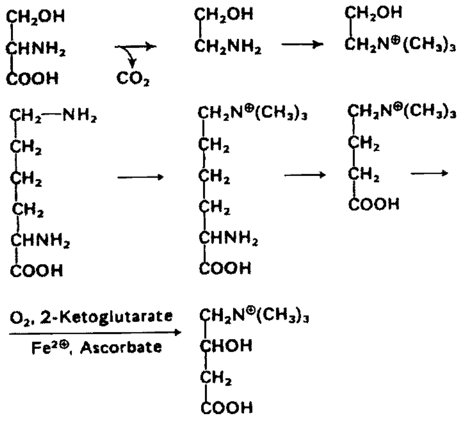
يوجد في العضلة الحية حوالي 50-80% من الكرياتين الموجود على شكل متعدد الفوسفات، فوسفات الكرياتين (III، قارن الصيغة 23.12)، وهو يكون في حالة اتزان مع ATP ومعدل التفاعل يتأثر بشدة بإنزيم الكرياتين فوسفوكيناز. ويستخدم فوسفات الكرياتين كمستودع للطاقة (والطاقة الحرة للحلمهة $\Delta G^0 = -42.7$ kJ/mole؛ من ATP: و$\Delta G^0 = -29.7$ kJ/mole). ويمتلك الكرياتين فوسفات قدرة على نقل مجموعة الفوسفوريل أكبر من ATP وبالتالي عند استثارة العضلة لمدة طويلة في غياب تحلل الغلوكوز أو التنفس ينتهي إمداد الكرياتين فوسفات في خلال ساعتين بالحفاظ على تركيز ATP. وتكون هذه هي الحالة في العضلة بعد الموت عندما يتناقص ATP بوضوح من خلال التنفس التأكسدى.



(23.12)

7.3.12 مركبات الأمونيا الرباعية Quaternary Ammonium Compounds

يوجد الكولين والكارنيتين في الأنسجة العضلية بنسبة 0.02-0.06% و0.05-0.2% على التوالي (على أساس وزن طازج). ويتم تخليق الكولين من السيرين بوساطة الكولامين كناتج وسيط (قارن التفاعل 24.12) بينما يتم الحصول على الكارنتين من الليسين من خلال مركبات ε-N-ثلاثى ميثيل الليسين والبيتروبيتين (تفاعل 25.12).



(24.12)

(25.12)

إن استرات الكارنيتين مع الاحماض الدهنية التـــي تكون في حالة اتزان مع جزيئات اسيل-CoA طويلة السلسلة في أنسجة العضلات الحية تمثل أهمية حيوية كبرى. والكارنتين استرات الأحماض الدهنية وليس استرات الاسيل-CoA يمكن أن تعبر غشاء المتقدرات الداخلى وبعد تأكسد الأحماض الأمينية داخل المتقدرات يمثل الكارنتين عاملاً أساسياً في نقل حمض الخل المتولد

خارج المتقدرات.

8.3.12 البيورينز والبيريميدينز Purines and Pyrimidines

يتراوح محتوى البيورينـــز في أنسجة البقر الطازج بين 0.1-0.25% (على أساس وزن طازج). وإن ATP الموجود بصفة دائمة في الأنسجة الحية ينهار إلى اينوزين-'5-احادى الفوسفات (IMP) في مرحلة بعد الموت. ومعدل الانهيار يتأثر بحالة الحيوان ودرجة الحرارة. وبعد ذلك يبدأ IMP في التحلل ببطء من خلال خطوات متتابعة إلى الهيبوزانثين مع الاينوزين كمنتج وسيط.

$$ATP \leftrightarrow ADP + P_{in}\ (\text{Myosin-ATPase})$$
$$2ADP \leftrightarrow ATP + AMP\ (\text{Myokinase})$$
$$AMP \rightarrow IMP + NH_3\ (\text{Adenylate-deaminase})$$
$$IMP \rightarrow \text{Inosine} + P_{in}\ (5' - \text{Nucleotidase})$$
$$\text{Inosine} \rightarrow \text{Hypoxanthine} + \text{Ribose}\ (\text{Nucleosidase}) \quad (26.12)$$

الجدول 9.12: البيورينات والبيريميدينات في عضلات لحوم البقر الطازجة

المركب	المحتوى (%)
Inosine-5′-phosphate	0.02–0.2[a]
Inosine	آثار
Hypoxanthine	0.01–0.03
Adenosine-5′-phosphate	0.001–0.01
Adenosine-5′-diphosphate	<0.3[b]
Adenosine-5′-triphosphate	
Nicotinamide-adenine-dinucleotide	0.1
Guanosine-5′-phosphate	0.002
Cytidine-5′-phosphate	0.001
Uridine-5′-phosphate	0.002

[a] حتـــى حوالي 1 ساعة بعد الموت لا يوجد AMP في العضلات

[b] يوجد تناقص بمعدل سريع نوعاً ما في تركيز ما بعد الموت يتأثر بالتبريد وظروف التعامل الأخرى

إن معلومات ما بعد الموت عن العضلة *القطنية الكبرى* للأرانب موضحة في (الجدول 10.12) وهي تنسب إلى انهيار النيوكلوتيد وإلى مكونات أنسجة العضلات الأخرى.

الجدول 10.12: التغيرات التـــي تحدث بعد الموت في تركيز بعض مكونات عضلات الأرنب (*M. psoas*)

المركب	μmol/g أغشية طازجة	
	عضلة حية	عضلة بعد الموت
Total acid-soluble phosphorus	68	68
Inorganic phosphorus	<12	>48
Adenosine triphosphate (ATP)	9	<1
Adenosine diphosphate (ADP)	1	<1
Inosine monophosphate	<1	9
Creatine phosphate	20	<1
Creatine	23	42
NAD/NADP	2	1
Glycogen	50	<10
Glucose-1-phosphate	<1	<1
Glucose-6-phosphate	5	6
Fructose-1,6-bisphosphate	<1	<1
Lactic acid	10	100

إن التغير في قدرة الاحتفاظ بالماء في اللحم ينتج عن تحول ATP إلى AMP ويتم تناولها في مقطع 5.12. وعلى خلاف

البيورينـــز يكون محتوى نوكليوتيد البيرميدين في العضلات ضئيلا جدا (الجدول 9.12).

9.3.12 الأحماض العضوية Organic Acids

إن حمض اللاكتيك هو الحمض الأساسي في أنسجة العضلات وهو يتكون عن طريق تحلل السكريات (0.2-0.8% على أساس وزن لحم طازج) ويلي حمض اللاكتيك أحماض غليكوليك (0.1%) والسكسينيك (0.05%) والأحماض الأخرى الناتجة عن دورة كربس توجد بكميات مهملة.

10.3.12 السكريات Carbohydrates

يختلف المحتوى العضلي من الغليكوجين بنسبة كبيرة (0.02-1.0% على مستوى وزن نسيج طازج) ويتأثر بالعمر وبحالة الحيوان قبل الذبح. ويختلف معدل تناقص الغليكوجين بعد الوفاة بدرجة كبيرة أيضاً. وتكون السكريات حوالي 0.1-0.15% من الوزن الكلي للعضلة الطازجة ويتشارك 0.1% من هذه الكمية مع الغلوكوز-6-فوسفات والسكريات المفسفرة الأخرى. والسكريات الحرة الموجودة هي الغلوكوز (0.009-0.09%) والفركتوز والريبوز.

11.3.12 الفيتامينات Vitamins

يظهر (الجدول 11.12) المعلومات عن الفيتامينات الذوابة في الماء في عضلات البقر.

الجدول 11.12: الفيتامينات في عضلات لحوم البقر

المركب	نسيج طازج ملغ/كغ
Thiamine	0.6–1.6
Riboflavin	1–34
Nicotinamide	40–120
Pyridoxine, pyridoxal, pyridoxamine	1–4
Pantothenic acid	4–10
Folic acid	0.03
Biotin	0.05
Cyanocobalamine (B_{12})	0.01–0.02
α-Tocopherol	4.8
Retinol	0.2
Vitamin K	0.13

12.3.12 المعادن Minerals

يظهر (الجدول 12.12) المعلومات عن محتوى المعادن في اللحم بينما يظهر (الجدول 13.12) معلومات عن وجود الحديد الذائب وغير الذائب في لحم مختلف الحيوانات. وإن المعادن الأخرى النادرة التـــي تمثل 1 ملغ لكل كيلوغرام من أنسجة اللحم غير مدرجة بصفة فردية.

الجدول 12.12: المعادن في عضلات لحوم البقر

العنصر	نسيج طازج %	العنصر	نسيج طازج %
بوتاسيوم	0.4-0.25	زنك	0.008-0.001
صوديوم	0.2-0.07	فسفور P_2O_5	0.55-0.30
مغنيزيوم	0.035-0.015	كلور	0.1-0.04
كالسيوم	0.025-0.005		
حديد	0.005-0.001		

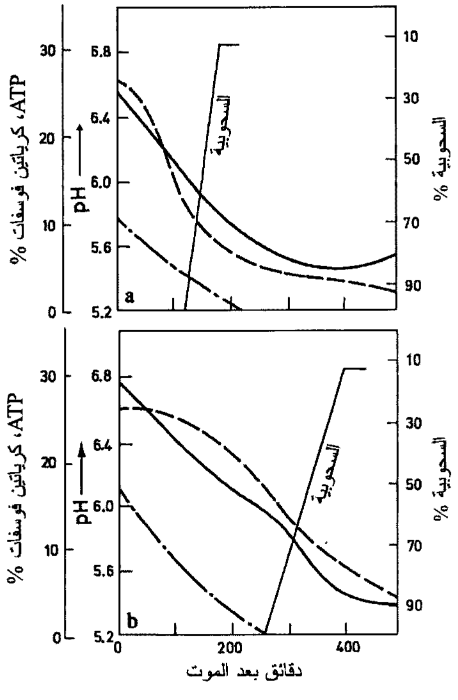
الجدول 13.12: وجود الحديد في لحوم أنواع مختلفة من الحيوانات

نوع الحيوان	التركيز (µg/g)[a]		توزيع الحديد الذائب (%)[a]			
	حديد غير ذائب	حديد ذائب	فريتين	هيموغلوبين	ميوغلوبين	حديد حر
بقر (ستيك كفل)	5.9	20.0	1.6	6.0	89.0	3.4
خنـــزير (أفخاذ)	3.0	3.6	8.4	22.2	64.0	5.4
غنم (أفخاذ)	5.9	12.3	7.3	13.0	74.0	5.7
دجاج (أفخاذ)	4.7	3.4	26.4	55.7	12.1	5.8

[a] متوسط قيمه ثلاث عينات من اللحم.

4.12 تغيرات ما بعد الموت في العضلات Post Mortem Changes in Muscle

تكون العضلة بعد الموت مباشرة لينة مترهلة وجافة ويمكن أن تستطيل بطريقة عكوسة باستخدام حمل خفيف (kPa 15-5) ويحدث التصلب الجيفي (التيبس الرمى) بعد ساعات قليلة. ويمكن للعضلة عندئذ ان تستطيل فقط بوساطة استخدام حمل ثقيل (أكبر من kPa 200) وتصبح ندية ورطبة. ويمكن أن يحدث التصلب في مراحل مختلفة من التقلص أو الانبساط. والعضلة تضعف بعد بعض الوقت ويمكن عندئذ ان تستطيل ولكن بطريقة غير عكوسة. ويتكون اللحم ذو القوام الطري أو الأقل طراوة من العضلات. وهذه العملية تتسبب عن طريق تفاعلات تحلل للبروتين المعقدة جداً كما سيتم مناقشته في مقطع 3.4.12.



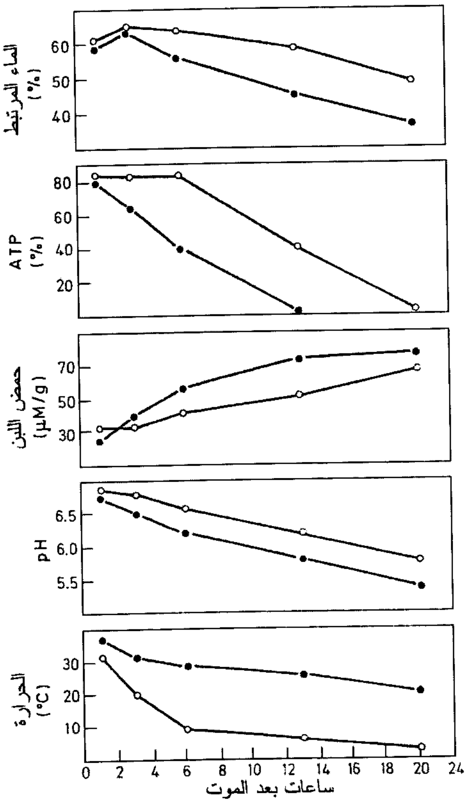
الشكل 22.12: التغييرات بعد الموت في العضلات لحوم البقر. a *M.* *العضلة الطولية الظهرية؛* b *M.* *العضلة القطنية الكبرى للأرانب؛* ـــــ: قيمة pH؛ - - -: ATP% من مجموع الفوسفات الحامضية الذوابة؛ -.-.-: فوسفات الكرياتين % من مجموع الفوسفات الذوابة (بحسب *Hamm*، 1972)

1.4.12 التيبس الرمي (التصلب الجيفي) Rigor Mortis

يُنهي توقفُ الدورة الدموية إمدادات الأكسجين إلى العضلة وتبدأ حالة لا هوائية. وتتدرك الفوسفات الغنية بالطاقة مثل فوسفات الكرياتين وATP وADP. تصبح عملية تحلل الغلوكوز التي تعتمد على pH ودرجة الحرارة التي تتأثر بوجود الغليكوجين هي مصدر الطاقة الوحيد المتبقى. ويبقى حمض اللبن المتكون في العضلة وبالتالي يسبب انخفاضاً في pH من 6.5 إلى أقل من 5.8.

ويعطي (الجدول 10.12) أمثلة لتغيرات ما بعد الموت في عضلة الأرنب القطنية الكبرى التـــي تعزى إلى تركيز بعض مكونات نسيج العضلة الأكثر أهمية. يوضح (الشكل 22.12) الانخفاض - بعد الموت - في الـــ pH وفوسفات الكرياتين وATP في العضلات الطولية الظهرية للبقر والقطنية الكبرى للأرانب التـــي تظهر إن التغيرات تعتمد على نوع العضلة.

وعلى الرغم من ان أنسجة العضلة لينة ومرنة وجافة على السطح مباشرة بعد الموت، فإنها تفقد مرونتها وسحوبيتها سريعاً ويتفكك الـــ ATP (الشكل 22.12) وتصبح الأنسجة قاسية ومتصلبة (تصلب الموت أو التصلب الجيفي قارن 5.1.2.3.12 و6.1.2.3.12) ويستمر التصلب ويصبح سطح العضلة أكثر رطوبة. يسبب نفادُ مخزون الطاقة إعادة توزيع أيونات الكالسيوم المخزنة في المتقدرات وفي شبيكة الهيولى العضلية وعبر كامل مطرس داخل الخلايا.



الشكل 23.12: تأثير درجة الحرارة على تغيرات ما بعد الموت في عضلات البقر. M. شبه غشائية ●—●: تبريد عادي، ذبيحة حيوان حفظت الساعة الأولى بعد الذبح على درجة حرارة 2-4°م ثم حفظت الأرباع الخلفية من قطع اللحم على درجة حرارة 14°م لمدة عشر ساعات متبوعة بحفظ على درجة 2°م؛ o—o تبريد بالثلج، الأرباع الخلفية 11 ساعة في مجروش الثلج ثم على درجة 2°م. قياسات درجة الحرارة على عمق 4 سم في اللحم؛ الماء المرتبط كنسبة % من مجموع الماء؛ نتائج حمض اللكتيك مأخوذة على أساس الوزن الطازج وعبِّر عن ATP كنسبة مئوية من مجموع النيوكليدات (بحسب، *Disney* et al.، 1967)

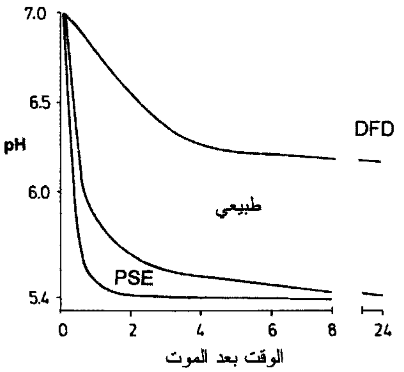
ويحدث التيبس الرمى في عضلات البقر خلال 10 إلى 24 ساعة وفي الخنـــزير خلال 4 إلى 18 ساعة وفي الدجاج خلال 2 إلى 4 ساعات.

إن معدل تناقص الـــ pH والقيمة النهائية للـــ pH للحم تلعب دوراً مؤثراً في القدرة في احتفاظ العضلات بالماء وبالتالي في جودة اللحم. ويبين الشكل 23.12 أن التبريد الشديد والسريع لعضلات اللحم بعد الموت يؤدي إلى لحم له سعة احتفاظ بالماء كبيرة أكثر من اللحم المبرد ببطء.

2.4.12 العيوب Defects (PSE and DFD Meat)

يجعل الانخفاض السريع في ATP وpH (الشكل 24.12) عضلات الخنـــزير شاحبة ولينة وتخضع لفقد عصارة حاد بسبب تناقص القدرة على الاحتفاظ بالماء PSE[1] (شاحبة – لينة – نَضْحَة[2]). وهذا النوع من اللحوم له قوة شد ضعيفة ويفقد جزءاً كبيراً من وزنه عند التعليق ويحدث التستيل (يقطر ماء) عند إزالة التجميد. وهذه العيوب نمطية تماماً للخنازير ذات الحساسية الموروثة تجاه الضغط مثل الخوف السابق للذبح أو القلق اثناء النقل أو التعرض للتغيرات الحرارية. ويحدث فوراً قبل أو أثناء الذبح انهيار سريع وغير طبيعي في ATP وبالتالي يزداد معدل تحلل الغلوكوز. وتنخفض pH بسرعة ودرجة حرارة الجسم التـــي تنخفض طبيعياً من 38°م إلى 36°م في مدة 45 دقيقة بعد الموت ترتفع إلى 40-41°م كنتيجة للاستقلاب الشديد.

ويسبب الانخفاض في pH والارتفاع في درجة الحرارة يسبب تمسخ البروتين. وإن البروتينات الذائبة تترسب وتشتت الضوء وبالتالي يظهر اللحم أكثر شحوباً بالرغم من عدم تغير محتوى الميتوغلوبين. وفي الوقت نفسه يتلاشى غشاء الخلايا ويزداد فقدان الماء. وفي الواقع PSE لحم الخنـــزير يسبب تستيلاً بنسبة 15% خلال 3 أيام أما في اللحم العادى فنسبته 4%.



الشكل 24.12: انخفاض في درجة الحموضة في اللحم العادي بعد الموت، ولحم PSE ولحم DFD في حالة لحم الخنـــزير (بحسب *Moss*، 1992)

أما وجود لحم خنـــزير داكن ومتماسك DFD (داكن Dark ومتماسك Firm وجاف Dry) يميز تأثير الإجهاد في الخنـــزير. يُستهلك الغليكوجين بكثرة نتيجة الإجهاد، فتتكون كمية قليلة فقط من حمض اللبن بعد الذبح وتنخفض الـــ pH بصعوبة (الشكل 24.12). وترتبط الألياف العضلية التـــي تكون أكثر انتفاخاً عند درجات الـــ pH العالية كمية أكبر من الماء. وكنتيجة لهذا التأثير والثبات العالي للميوغلوبين المؤكسج عند pH عالية (قارن 3.2.2.3.12) يظهر اللون داكناً أكثر من اللحم العادى. إن قيم الـــ pH العالية نسبياً تجعل لحم DFD معرضاً للإصابة الميكروبية وغير ملائم لمنتجات اللحم النيئة.

[1] لحم exudative, soft, pale = PSE.

[2] نَضَحَ: نضحاً رَشَحَ والنَّضْحَةُ: الشيء اليسير المتفرق من المطر. (المدقق العلمي)

الجدول 14.12: بعض الاختلافات بين اللحم الطبيعي والمعيب[a]

	Quality	pH (1 h)	pH (24 h)	ATP	Gly-cogen	Lac-tate
Normal meat		6.5	5.8	2.2	6.2	4.7
PSE-Meat	Pale, exudative, loose soft texture	5.6	5.6	0.3	1.9	9.0
DFD-Meat	Dark, sticky, firm texture	6.5	6.3	1.1	1.5	4.0

[a] لحم خنـــزير؛ العضلة الظهرية الطولى، القيم هي عبارة عن متوسطات ملغ/غ عضله ساعة بعد الموت، 1 pH ساعة بداية و24 ساعة نهائياً بعد الموت

إن المعلومات المتعلقة بقطع اللحم الطبيعي والفاسدة ملخصة في (الجدول 14.12). وكل العيوب المذكورة يمكن حدوثها في العضلات المختلفة لنفس الحيوان. وتأثير PSE يكون غير واضح في أنسجة عضلات البقر لتوفر الطاقة من تأكسد الدهون وبالتالي يحدث انهيار الغليكوجين ببطء. ويمكن تجنب عيوب اللحم المذكورة في عضلات الخنـــزير عن طريق العناية بالتعامل مع الحيوانات الحساسة لعوامل الاجهاد المختلفة والتبريد السريع للذبيحة.

3.4.12 تعتيق اللحم Aging of Meat

ينتهي التيبس الرمى أو التصلب الجيفي في أنسجة عضلات لحم البقر عادة في خلال 2-3 يوم بعد الذبح. وفي هذا الوقت يصبح اللحم ليناً وطرياً (تعتيق) وإن تعتيق اللحم إلى مدى أبعد لتحسين الليونة وتكوين رائحة يحتاج المزيد من الوقت اعتماداً على الحرارة. ويحتاج تعتيق الدجاج عند درجة حرارة حوالي 3°م (-1°م إلى +7°م) على الأقل 36 ساعة والخنـــزير إلى 60 ساعة وعجول البقر 7 أيام والبقر 14 يوماً. وبعيداً عن نوع الحيوان فان عمر الحيوان (درجة روابط الكولاجين المتصالبة) والإنزيمات المتحررة تؤثر في مدة التعتيق. ويلاحظ ارتفاع طفيف في pH مع التعتيق وتزيد القدرة على الاحتفاظ بالماء إلى حد ما وأيضاً فقد السوائل من اللحوم المعاملة بالحرارة يقل إلى حد ما. ويرافق التعتيق أو النضج تغيرات مورفولوجية في هيكل الخلية. ويظهر الفحص الدقيق أن خطوط Z، التي هي كبنية متصالبة (قارن 1.2.12) تفصل القُسيم العضلي الفردي في ليفيات العضلات، إنها تتكسر خلال التعتيق. وبالإضافة تتدرك بروتينات الليفيات تيتين والدزمين. وبالمقارنة تهاجَم بروتينات التقلص الميوزين والاكتين فقط عند درجة حرارة فوق 25°م كذلك والأنسجة الضامة الموجودة خارج الخلايا العضلية تبقى سليمة.

الجدول 15.12: إنزيمات الببتيديز الداخلية المكتنفة في تعتيق اللحوم

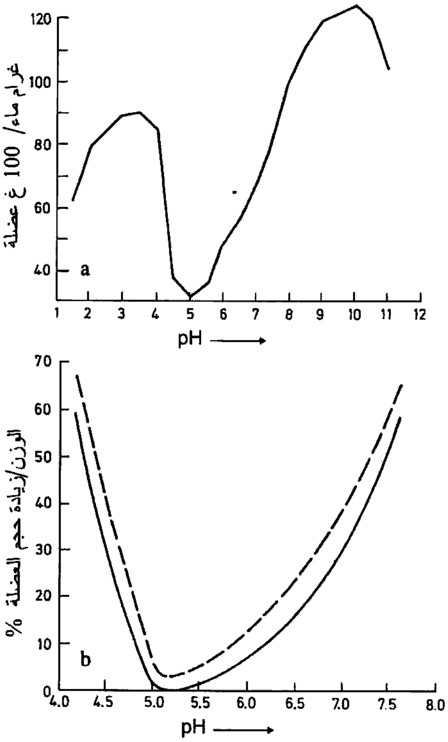
Origin	Enzyme	M_r	pH range	Hydrolysis
الهيولى العضلية	µ-Calpain[a]	110,000	6.5–7.5	Z line proteins
	m-Calpain[a]	110,000	6.5–7.5	Z line proteins
يحلول	Cathepsin B[a]	25,000	3.5–6.0	
	Cathepsin L[a]	28,000	3.0–6.0	Myosin, actin,
	Cathepsin D[a]	42,000	3.0–6.0	troponin, collagen

[a] ببتيداز السيستئين الداخلي

[b] حمض اسبارتيك ببتيداز الداخلي

يُحفِّز تدرك بروتينات الليفات العضلية بوساطة ببتيدازات الداخلية، وإن مساهمة الإنزيمات المذكورة في الجدول 15.12 تحت المناقشة. ويجب أن يوجه اهتمام خاص إلى µ-كالبن الذي يماثل M كالبن بأنه يحفز بأيونات Ca^{2+} المتحررة أثناء طور التصلب. إن كلاً من بروتينات كالبن هي سيستئين ببتيداز داخلي وهو يتكون من وحدات كبيرة (80 kdal) وأخرى صغيرة

(28 kdal) وتحتوي الوحدات الكبيرة المركز الفعال. يمكن تمييز بروتينـــي كالبن من تركيز الكالسيوم المطلوب لتنشيطها. ويحتاج µ-كالبن إلى حوالي 30 µmol/l بينما يحتاج m-كالبن إلى 270-250 µmol/l. ويتم تنظيم فعالية كالبن، من بين عوامل أخرى، بوساطة مثبطات داخلية هي الكالباستاتن. وقد افترض أن كالبن يتعاون مؤازراً مع كاتابسين في تعتيق اللحم كما يبدو في جدول 15.12 كذلك فإن جميع الكاتابسين هي سيستئين ببتيداز داخلية ومماثلة للبابين. إن المثبطات الداخلية الموجودة هي سيستاتن. إن العمليات المكتنفة في تعتيق اللحم، على العموم، غير واضحة حيث أصبح من غير الممكن تحديد مُعلّمات التـــي تستطيع أن تتنبأ بطراوة اللحم.



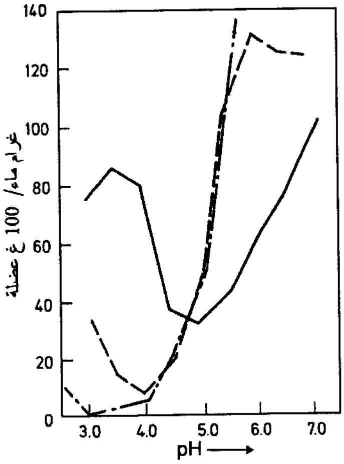
الشكل 25.12: انتفاخ اللحوم كما تتأثر بـــ pH. **a** حناسة عضلات لحوم البقر، 5 أيام بعد الذبح، **b** قطع العضلات لحوم البقر في مكعبات 3 ملم طول الحافة، --- زيادة الوزن، ــــ زيادة الحجم (بحسب *Hamm*، 1972).

5.12 قدرة اللحم على الاحتفاظ بالماء Water Holding Capacity of Meat

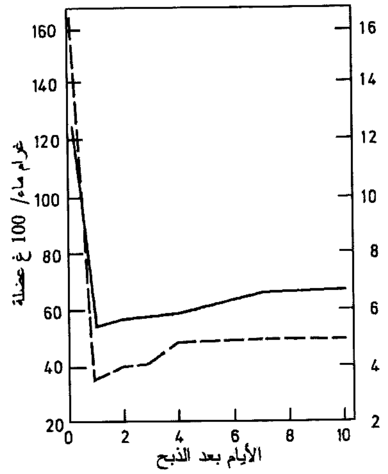
تحتوي أنسجة العضلات على 20-25% بروتين و74-76% ماءً تقريباً بمعنـــى أن 350-360غ من الماء لكل 100غ من البروتين. ويكون من إجمالي الماء حوالي 5% مرتبطاً إلى المجموعات المحبة للماء في البروتين، أما بقية الماء في الأنسجة العضلية أي 95% يظل ممسوكاً بوساطة الخاصة الشعرية بين الألياف السميكة والرقيقة. وعندما تكون كمية كبيرة من الماء مرتبطة بالشبكة، تكون العضلة منتفخة أكثر ويكون اللحم ليناً وعصيرياً، وبالتالي فإن قدرة الاحتفاظ بالماء، وانتفاخ البروتين وتماسك اللحم يكون متداخلة بصفة قاطعة. وتعتمد قدرة شبكة هلام البروتين على الاحتفاظ بالماء على توافر الروابط المتصالبة بين سلاسل الببتيدات. هذه الروابط ربما تكون روابط كارهة للماء وروابط هيدروجينية وأيونية ربما تشتمل على أيونات معادن ثنائية التكافؤ. وإن تناقص عدد الارتباطات المتصالبة ينتج عنه الانتفاخ بينما الزيادة في عدد هذه الروابط يتسبب في انكماش هلام (تساحب) البروتين. وإن هذا الانتفاخ المستعرض لليفات العضلية الناتج عن كلوريد الصوديوم تمت رؤيته بوساطة المجهر

المتباين الصفحات. ويتم استخلاص مراكز بوليمر الميوزين لشريط A (الخيوط السميكة) أولاً بالغسيل بمحلول NaCl تركيز 1.0-0.6 مول/ل، ومع زيادة التركيز (قارن 1.3.12 و1.1.2.3.12) يتم استخلاص الشريط بكامله. وهناك تكون زيادة في قطر الليبفات العضلية بمقدار 2.5 مرة وتواكب 6 أضعاف الزيادة في الحجم. والسبب في هذه التغيرات يعزى إلى زوال بلمرة الخيوط السميكة لتعطي جزيئات ميوزين ذائبة وإضعاف ربط رؤوس الميوزين إلى الأكتين. وبالإضافة إلى ذلك قد يحدث ضعف في العناصر البنوية المستعرضة (الخط M، الخط Z، قارن 4.1.2.3.12) والذي يسهل استطالة الليبفات العضلية. إن قدرة الاحتفاظ بالماء تمثل أهمية كبرى في عمليات تصنيع اللحوم وهي تتأثر بدرجة pH والبيئة الأيونية للبروتين (قارن 1.3.4.1 و3.3.4.1).

إن مجموع الشحنات على البروتينات وتأثراها الكهربية الراكدة تكون في درجتها العظمى عند نقاط التعادل الكهربائي. ولذلك يكون انتفاخ اللحم أقل ما يمكن عند pH تتراوح من 5.5-5.0 (الشكل 25.12). إن إضافة الملح إلى اللحم تزيح نقطة التعادل الكهربائي، ومن ثم النهاية الصغرى للانتفاخ الموافقة إلى قيمة pH منخفضة بسبب تفضيل الارتباط بالأنيون. وهذا يعنـــي انه في وجود الملح تزيد قدرة اللحم على الاحتفاظ بالماء عند كل قيم pH أعلى من نقطة التعادل الكهربائي للحم غير المملح (الشكل 26.12).



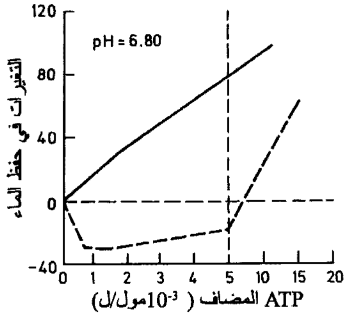
الشكل 26.12: انتفاخ اللحوم حسب تأثرها بالأملاح. جناسة عضلة لحوم البقر؛ القوة الأيونية للملح المضاف للجناسة هو μ = 0.20 ؛ ـــــ الشاهد، --- كلوريد الصوديوم، -·-·- NaSCN. (بحسب *Hamm*، 1972)



الشكل 27.12: القدرة على الاحتفاظ بالماء وصلابة عضلات لحوم البقر. ـــــ القدرة على الاحتفاظ بالماء، --- قساوة (صلابة) معبراً عن مساحة السطح التـــي اكتسبتها بعد ان ضغطت بين أوراق الترشيح، في إطار شروط موحدة (بحسب *Hamm*، 1972)

إن القدرة على الاحتفاظ بالماء لأنسجة العضلات تكون عالية بعد الذبح مباشرة لأن العضلة لا تزال ساخنة لوجود تراكيز عالية من ATP وبعد بدء التيبس الرمي مباشرة ينهار ATP وتزداد صلابة الأنسجة وتبدأ القدرة على الحفاظ بالماء في الانخفاض (الشكل 27.12). وإضافة ATP إلى جناسة الأنسجة العضلية قبل حدوث التيبس الرمي مباشرة ينتج عنه زيادة انتفاخ الأنسجة (الشكل 28.12). وإضافة مستوى قليل من ATP (حوالي $10^{-3} \times 1$ مولر) أثناء التيبس يسبب قلوصية الأنسجة وانكماشها بينما تراكيز عالية من ATP تسبب انتفاخ الأنسجة (الشكل 28.12). وهذا التأثير في الانتفاخ قصيرة المدة حيث ان ATP ينهار وتحدث القلوصية والانكماش. ومع ذلك توضح هذه الدراسات التأثير الملين لـــ ATP، وكما ذكر من قبل، وقدرة ATP على تفارق معقدات الاكتينميوزين (قارن 5.1.2.3.12 و6.1.2.3.12). وهكذا، فإن العضلة المذبوحة، محتواها العالي من

ATP ومحتواها المنخفض من pH التـــي لا تزال ساخنة، فإنها تمتلك قدرة احتفاظ ماء عالية؛ بينما يكون اللحم بعد الموت الذي له ATP منخفضاً وpH منخفضاً له قدرة احتفاظ بالماء أقل.



الشكل 28.12: انتفاخ اللحوم كما تتأثر بإضافة ATP. لحوم البقر العضلات جناسة؛ pH 6.8؛ — 2 ساعة بعد الذبح، --- 4 أيام بعد الذبح (بحسب *Hamm*، 1972)

6.12 أنواع اللحم، التخزين والتصنيع Kinds of Meat, Storage, Processing

تعمل مسالخ ذبح الحيوانات بصورة آلية متقدمة. ويتم صعق الحيوانات بعد تسلمها إما باستعمال الكهرباء وإما بجهاز إطلاق الرصاص أو بغاز CO_2. ثم يذبح الحيوان ويترك حتى ينـــزف، ويحول الدم الذي يكون من 3-4% من الوزن الحي إلـــى بلازما (60-70%) ومركز الدم (30-40% هيموغلوبين). تنقل الحيوانات بعد ذلك إلى آلة إزالة الجلد عبر مرورها في حوض سلق وآلة إزالة الشعر. يشق بط الحيوان بعد ذلك لاستخراج الأعضاء الحمراء، وتفصل المعدة والأمعاء الدقيقة لإجراء عمليات التصنيع عليها. ثم تمرر جوانب الحيوان عبر نفق تكديس (حرارة الهواء 4° –10°م لمدة 1-2 ساعة)، وتظل مخزنة في درجة الحرارة الباردة حتـــى يتم تقطيعها وهي ما زالت على الحزام الناقل، وفي أثناء عمليات التصنيع تزال قطع الدهن المتراكم وتلقم إلى مرجل إذابة الدهن. تصنّع جميع المواد المستبعدة والعظام إلى لحم ومسحوق العظام في مصنع تصنيع الذبائح، أما ماء النفايات فيعالج بمعاملات خاصة.

1.6.12 الأنواع المختلفة للحم والمنتجات الثانوية Kinds of Meat, by-Products

1.1.6.12 لحم البقر Beef

وأهم أقسام لحم البقر هي:

- لحم صغار ثيران البقر (العجل) من حيوانات كاملة النمو (18-22 شهر عمر بوزن > 300 كلغ) وتتميز بالنعومة وجيدة الترصيع (توزع الدهن في اللحم).
- لحم البقر من حيوانات عمرها أكثر من عامين التـــي سبق ولدت ويتميز لحمها بلونه الأحمر الضارب إلى البنـــي المحمر وهي تتميز بألياف متوسطة النعومة إلى الخشونة وشحوم صفراء مرخمة.
- لحم العجلة وهي إناث البقرة الصغيرة كاملة النمو ذات عمر 15-24 شهر التـــي لم تلد من قبل وتتميز بلون أحمر وألياف دقيقة وشحوم بيضاء.

ولحم ثيران البقر (أكبر من 5 سنوات) وعجول البقر من 2-3 سنوات ذات أهمية اقتصادية قليلة. إن متوسط كميات النفايات المستخرجة من ثيران البقر في المسالخ تكون حوالي 40-55% ومن إناث البقر 42-66%. تُعلق ذبيحة الحيوانات لمدة 8-4 أيام قبل تقطيعها لأغراض عمل حساء اللحم، ومن 10-14 يوم لقطع لغرض الشوى أو السلق.

2.1.6.12 لحم العجول (صغار البقر) Veal

لحم العجول هو لحم صغار الماشية (عمر 4 شهور) بوزن حوالي 150 كيلوغرام عند الذبح. يكون لونها أحمر شاحباً ورائحة لحمها أقل من لحم البقر ويعلق اللحم لمدة 8 أيام قبل الاستعمال.

3.1.6.12 لحم الضأن والحمل Mutton and Lamb

يكون لون اللحم اعتماداً على عمر الحيوان أحمر طوبي فاتح أو داكن ويكون مطعما بصفة عامة بالشحم وأهم أنواعه هي:

- لحم حملان من حيوانات ليست أكبر من 6 شهور وتسمى الحملان اللبنية أو أكبر من 12 شهر وتسمى الحملان المسمنة.
- لحم الضأن من ذكور الغنم المخصية أو الاناث الأصغر من عامين واللحم من حيوانات أكبر من ذلك يسمى *لحم الغنم*.
- لحم الغنم.

إن رائحة وطعم لحم الغنم مميزة.

4.1.6.12 لحم الماعز Goat Meat

يحصل على لحم الماعز بصفة عامة من ماعز صغير أصغر من 2-4 شهور.

5.1.6.12 لحم الخنـــزير Pork

يحصل على اللحم من الخنازير الصغيرة جداً طورالرضاعة أو ذات عمر من 5-7 شهور ويظهر هذا اللحم قواماً ناعماً معتدلاً وأليافاً دقيقة ذات لون بنفسجي شاحب أو بنفسجي مع أبيض رمادى. ويجب ان تعلق اللحوم لمدة 3-4 أيام قبل الاستخدام وتصبح اللحوم بيضاء رمادية عند الطبخ مما يجعلها مختلفة عن كل أنواع اللحوم الأخرى ولحم الخنـــزير يختلط ويترصع مع الشحوم.

6.1.6.12 لحم الخيل Horse Meat

يكون لحم صغار الخيل (المُهْر) أحمر لامعاً بينما لحم الخيل الأكبر يكون داكناً أو بنياً محمراً وعندما يتعرض للهواء يزداد دكانة إلى ان يتحول إلى أسود مُحمر. ويكون قوام اللحم صلباً ومتماسكاً وأنسجة العضلات لا تكون مرصعة بالشحوم. وأثناء الطهي تظهر الشحوم البيضاء كنقط صفراء على سطح الحساء. إن النكهة الحلوة المميزة والطعم الحلو للحم الخيل ناتج عن المحتوى العالي من الغليكوجين. بالإضافة إلى تعيين قيمة الغليكوجين هناك طريقة تعيين مناعية وطريقة تحليل الأحماض الدهنية يمكن استخدامهما للتحقق من لحم الخيل. وتتميز شحوم الخيل بمحتوى عالٍ من حمض اللينولنيك أكثر من لحم البقر وشحوم الخنـــزير.

7.1.6.12 لحم الدواجن Poultry

يختلف لون لحم الدواجن حسب العمر والنوع والأجزاء المختلفة من جسم الحيوانات (لحم الصدر فاتح بينما يكون لحم الفخذ داكناً). يمكن تمييز أنواع لحم الدواجن ذات اللون الداكن (البط والحمام والأوز) من الأنواع ذات اللحم الفاتح (الدجاج والديوك الرومى والطاووس). ويؤثر العمر والنوع ونوع الغذاء في جودة لحم الطيور. ويميل دهن الدجاج إلى ان يصبح زنخاً بسبب محتوياته الكبيرة من الأحماض الدهنية غير المشبعة.

8.1.6.12 طيور الصيد "الطرائد" Game

يمكن تقسيم الطرائد البرية إلى الحيوانات ذات الفراء (الظبـــي، الرنة الايل، والآلكة "ظـــبي كبير" والغزال أبيض الذنب)،

والخنــزير البري وطيور الصيد أخرى (الأرنب الوحشية والأرنب العادي والغرير والقندس "السمور" والدب) والطيور أو الدجاج (الطَّيْهوج[1] الأسود والحجل والتُّدْرُج[2]، والشُّنْقُب[3]) يتكون لحم حيونات الصيد من ألياف هشة وقوام متماسك ويبقى اللحم أحمر اللون إلى أحمر بنــي ويحتوي قليلاً من الألياف الضامة والأنسجة الشحمية. وإن طعم ونكهة كل نمط من لحوم الطرائد البرية له نكهة مميزة. وتعتيق لحموم هذه الحيونات يحتاج وقتاً أطول من لحوم الحيوانات الداجنة بسبب سماكة واكتناز بنية الأنسجة وعليه يصير اللحم بنياً غامقاً إلى أحمر مسوّد.

9.1.6.12 أنواع لحوم مختلفة Variety Meats

إن اللحوم من أعضاء الحيوانات المختلفة تسمى اللحوم المختلفة. وهي تشمل اللسان، والقلب، والكبد، والكلية، والطحال، والمخ، والشبكية، والأمعاء، والكرش (المعدة الأولى والثانية للمجترات)، والمثانة، وجلد الخنــزير، وضرع البقر... إلخ. وإن أجزاءً كثيرةً من هذه اللحوم المختلفة مثل الكبد والكلية أو القلب تمثل غذاء ذا قيمة عالية لاحتوائها الفيتامينات والمعادن النادرة وعلى بروتين ذي جودة عالية. ويشارك الكبد في الرائحة المميزة لسجق الكبد وكبد الأوز، كما يمكن تناول الكبد كما هو. ويضمّن القلب والكلية والرئتين ومعدة البقر والخنــزير وضروع البقر وكبد العجول في صنع السجق والطحال أيضاً. ويُطهى اللسان أو يملح ويُدخن ويستخدم في إنتاج سجق جيدة أويعلب ويباع كلحم طازج، كما يوصف المخ والغدة الصعترية دائماً غذاءً للمرضى. ويظهر تركيب اللحوم المختلفة في الجدول 16.12.

الجدول 16.12: متوسط تركيب بعض الاعضاء الداخلية والدم (غ/100غ جزء صالح للأكل)

العضو	الرطوبة	البروتين	الدهون	السكريات	قيمة السعرات (kJ)
القلب					
بقر	75.5	16.8	6.0	0.56	517
خنزير	76.8	16.9	2.6	0.4	390
الكلية					
بقر	76.1	16.6	5.1	–	471
خنزير	76.3	16.5	3.8	0.80	435
الكبد					
بقر	69.9	19.7	3.1	5.90	550
خنزير	71.8	20.1	4.9	1.14	542
الطحال					
بقر	76.7	18.5	2.9		422
خنزير	77.4	17.2	3.6	–	426
لسان بقر	66.8	16.0	15.9	0.4	867
رئة خنزير	79.1	13.5	6.7	–	477
مخ العجل	80.4	9.8	7.6	0.8	461
توته العجل	77.7	17.2	3.4	–	418
الدم					
بقر	80.5	17.8	0.13	0.065	309
خنزير	79.2	18.5	0.11	0.06	319

تكوّن الأمعاء ذات المحتوى العالي من الايلاستين غلافَ سجق ذا قيمة عالية وهو ولحم معدة البقر تمثلان أطباق مميزة. ويعدّ جلد الخنــزير مكوناً لهلام وسحق الدم وهو يستهلك مباشرة ويعدّ مصدراً لفيتامين D. تحتوي الغضاريف والعظام الأوتار والأربطة وهي عبارة عن بروتين من نوع كولاجين وايلاستين. وتتشابه الغضاريف والعظام في التركيب مع الاختلاف

[1] الطَّيْهُوج: طائر أسود اللون. (المدقق العلمي)

[2] التُدْرُج: طائر حسن الصورة أرقش طويل الذنب. (المدقق العلمي)

[3] الشُّنْقُب: الجهلول الشّكب: طائر طويل المنقار. (المدقق العلمي)

في محتوى المعادن فالغضاريف تحتوي 1% معادن بينما العظام متوسط محتواها المعدنـــي 22% ويتراوح من 20-70%. ويمكن أن يكون محتوى الشحوم في العظام عالياً بحيث يصل إلى 30% وعادة يتراوح بين 10-25%. وعندما يُغلى الحبل النخاعي والضلوع في الماء تطلق مادة تشابه الجيلاتين والشحوم لذلك يستخدم كلاهما في تحضير الحساء أو مرق صافية أو مكعبات مرق أو قطع مركزة.

10.1.6.12 الدم Blood

يكون الدم الناتج من ذبح الحيوانات في المتوسط 3-4% من وزن الحيوان الحي (ثيران، بقر، عجول) ولكنه يكون أكبر من ذلك في الخيل حيث يصل إلى حوالي (9.98%). ومنخفضاً في الخنازير بنسبة (3.3%). واستُخدم الدم منذ العصور القديمة لعمل السجق الأحمر وسجق الدم ومنتجات الغذاء الأخرى.

ويتكون الدم من بلازما غنية بالبروتين التـــي تكون الخلايا أو الكريات فيها معلقة وهي كريات الدم الحمراء أو البيضاء على التوالي وعلى الصفيحات الدموية. وكريات الدم الحمراء لا تحتوي أنوية وهي دائرية ومطاطة أو على شكل قرص اهليجي بمركز مفرّض (مقعّر). ويتراوح قطر كريات الدم الحمراء (بالميكرومتر بين 4 في الماعز، 6 في الحمام، 10 في الحوت وحتى 50 أو أكثر في الطيور والبرمائيات والأفاعي والسمك). وتحتوي كريات الدم الحمراء الهيموغلوبين صباغ الدم الأحمر، وتحتوي كريات الدم البيضاء أنوية ولكن لا تحتوي صباغاً وهي محاطة بأغشية وذات أقطار تتراوح بين 4-14 µm وعددها أقل من عدد الكريات الحمراء. وتوجد بالإضافة إلى الأملاح (فوسفات البوتاسيوم وكلوريد الصوديوم وإلى حد أقل أملاح -Ca و-Mg و-Fe)، توجد بروتينات مختلفة مثل الالبيومين وغلوبيولين والفبرينوجين في الدم.

تشمل المواد النتروجينية ذات الوزن الجزيئي المنخفض (بقايا النتروجين) في الدم على البولة وإلى حد أقل الأحماض الأمينية وحمض اليوريك والكريتين والكريتينين. وأثناء التخثر يتحول الفيبرنوجين الذائب في البلازما إلى ألياف الفيبرين عديمة الذوبان التي تنفصل كجلطة. والتخثر عملية معقدة تحفز بوساطة إنزيم الثرومبين الذي يتولد من البروثرومبن. ويتفاعل الثرومبين مع الفيبرينوجين ليكون الفيبرين عديم الذوبان. تحبس عيون شبكة ألياف الفيبرين الطويلة وتمسك خلايا الدم (الصفيحات والكريات الحمراء والكريات البيضاء). وبالتالي فإن الجلطة تكون حمراء اللون والسائل المتبقى المحتوي الالبيومين والغلوبيولين يسمى المصل. وتحتوي بلازما الدم على 0.3-0.4% فيبرينوجين و6.5-8.5% البيومين بالإضافة إلى غلوبيولين بنسبة تصل إلى 2.0:2.9.

يوضح (الجدول 16.12) تركيب الدم وتتطلب جلطة الدم وجود Ca^{2+}. وبالتالي فإن المواد الرابطة للـــ Ca^{2+} مثل السيترات والفوسفات والأوكسالات والفلوريدات تمنع تخثر الدم. وفي تصنيع الدم إلى غذاء، تتم إعاقة تخثر الدم عادة بوساطة تحريك الدم بقضيب من المعدن يترسب عليه الفيبرين. ويمنع تجلط الدم حالياً باستخدام أملاح معقدات Ca^{2+}. وينتج بعد تطبيق الطرد المركزى على الدم المثبت بهذه الطريقة حوالي 70% بلازما محتوية 7-8% بروتين. ويمكن تحويل البروتينات بعد ذلك بوساطة التجفيف بالرذاذ إلى مسحوق البلازما. ويسمح باستعادة البلازما السائلة فقط من دم الماشية والخنازير (يستثنـــى العجول) وإن إضافة البلازما الجافة والسائلة إلى اللحم المصنع هي قانونية وتستخدم أملاح السترات والفوسفات كمواد رابطة للكالسيوم.

11.1.6.12 منتجات الغدد Glandular Products

تقدم غدد الحيوانات مثل الغدة الكظرية والبنكرياسية والصنوبرية والثديية والمبيض والنخامية والدرقية نواتج جانبية مفيدة للاستخدام الصيدلي. بعض هذه المنتجات هي الادرينالين والكورتيزون والابينفرين والأنسولين والبروجيسترون والتربسين

ومستخلص الغدة الدرقية.

2.6.12 التخزين وعمليات الحفظ Storage and Preservation Processes

يجب أن يعامل اللحم بطريقة مناسبة ليمكن تخزينه.

1.2.6.12 التبريد Cooling

إن التبريد (تبريد وتجميد اللحم) عملية هامة لحفظ اللحم الطازج طويلاً. ويتم تبريد الذبيحة على شكل أجناب أو أرباع. ويفضل ان يكون التبريد بطيئاً (بوساطة تيار من الهواء عند معدل 0.5 م/ثا وعند 4°م) أو سريعاً (على خطوات لمدة 3 ساعات بتيار من الهواء بمعدل 3.5 م/ثا عند –10°م، ولمدة 19 ساعة بتيار مدفوع من الهواء بمعدل 1.2 م/ثا عند 2°م، وعلى مدار 18 يوماً بهواء عند 4°م). إن مدة حفظ لحم عند 0°م تكون 3 إلى 6 أسابيع. وإن نقص الوزن نتيجة تبخر الماء يكون منخفضاً مع ارتفاع نسبة الرطوبة ويقل مع زيادة القدرة على الاحتفاظ بالماء.

وإذا تم تبريد اللحم إلى درجة حرارة التبريد (<10°م) قبل-حدوث التصلب فان اللحم ينكمش ويصبح قاسياً. ويرجع ذلك إلى حقيقة أنه عند درجات حرارة منخفضة يقل ارتباط Ca^{2+} بشبكة الهيولى العضلية والمتقدرات ويزداد تركيز أيونات الكالسيوم بين الخلايا محدثاً انقباضاً (قارن 5.1.2.3.12). لذا يجب حفظ اللحم لمنع حدوث هذه الظاهرة عند 15-16°م لمدة 16-24 ساعة ثم يبرد بعد حدوث التصلب. وإن الإثارة الكهربائية ممكنة أيضاً ولكن هذه العملية تسبب التصلب عن طريق تعجيل تحلل الغلوكوز وانخفاض pH. و يتحقق نفس التأثير بخنق الحيوان عن طريق استنشاق CO_2.

وبقدر ما يتم تخزين اللحم على درجة حرارة باردة بقطعه الكبيرة تكون أكسدة الشحوم بطيئة جداً. يسبب تقطيع أو فرم أو تسخين أنسجة العضلات معدلاً مرتفعاً من فوق الأكسدة. وينتج عن تفتيت العضلات تحرير كميات صغيرة /ولكنها معتدة/ لفوسفاتيدات الأغشية غير المشبعة وأيونات (Fe^{+2}) الحديد من الميوغلوبين وهذا الحديد غير الهيمي هو محفز مؤثر في فوق أكسدة الشحوم ويزداد تركيزه أثناء الطبخ كما يظهر في الجدول 18.12، وحتى بعد تخزين بارد قصير للحم المسخّن ثم تدفئته قليلاً يمكن أن يؤدي إلى ظهور نكهة سيئة (الطعم بعد التسخين) WOF[1] (قارن 6.2.6.12 و4.9.12).

الجدول 17.12: فقدان جودة الدجاج المجمد من المنتج إلى المستهلك[a]

سلسلة طعام مجمد	متوسط درجة حرارة التخزين (°C)	فطرة الصلاحية باليوم	نسبة فقدان الجودة % باليوم	متوسط وقت التخزين باليوم	نسبة نقص الجوده %
المنتج	–23	540	0.186	40	7.5
النقل	–20	420	0.239	2	0.5
تاجر الجملة	–22	520	0.196	190	37.1
النقل	–16	370	0.370	1	0.4
بائع المفرق	–20	420	0.239	30	7.2
	–14[b]	210	0.476	3	1.4
النقل	–7	60	1.67	0.17	0.3
المستهلك	–12	150	0.666	14	9.3
المجموع				280	63.7

[a] طبقاً لتعريف الشكل 29.12

[b] تقدير درجة الحرارة لتخزين الغذاء على سطح براد مفتوح

[1] WOF تعني Warmed Over Flavor وهي النكهة التي تظهر بعد تسخين اللحم كما في النص. (المدقق العلمي)

إن المعالجة الملحية curing تمنع WOF. يتم تثبيت الميوغلوبين بأملاح النتريت ولذلك لا يتكون حديد غير هيمى أضافي اثناء الطهي (الجدول 18.12). وبالإضافة إلى ذلك فان مركب MbNO المتكون يمتلك تأثيراً مضاداً للأكسدة (قارن 4.2.2.3.12) ولا تحدث فوق أكسدة الشحوم وتتكون مواد جديدة تميز اللحم المعالج.

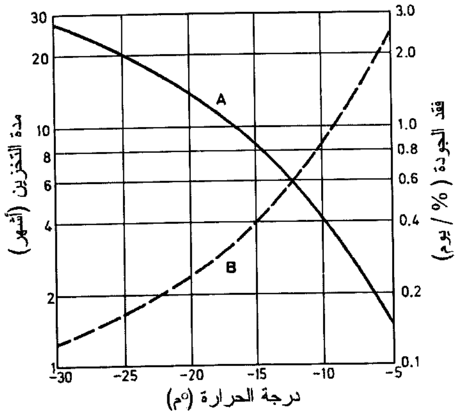
الجدول 18.12: تدهور الدهون الناتج عن الاكسدة في لحوم البقر المطهية

	بقر			
	خام	مطبوخ	مملح[a]	معالج مطبوخ[a]
حديد غير الهيم (µg/g)	6.62	10.8	6.65	6.80
تخزين عند 4°م	ألدهيد المالونيك	(ملغ/كلغ)[b]		
صفر يوم	0.58	0.56		
5 يوم	1.55	0.48		
12 يوم	2.78	0.47		
21 يوم	2.83	0.54		

[a] معالج بـ 156 ملغ/كلغ نتريت
[b] عُيّنت باختبار حمض تيوباربيتيوريك

2.2.6.12 التجميد Freezing

يمكن إطالة مدة حفظ اللحم بشكل محسوس بالتجميد. ويمكن إجراء التجميد في خطوة واحدة (التجميد المباشر) أو عن طريق عملية ذات خطوتين (التبريد المبدئي ثم التجميد) بوساطة مجمّد الهواء العاصف عند ‎-40°م وسرعة تيار هواء من 3-10 م/ثا. إن مدة التخزين عند ‎-18°م إلى ‎-20°م مع رطوبة نسبية 90% هي 9 إلى 15 شهراً. وإن مدة الصلاحية للدجاج المجمد حسب تأثره بدرجة حرارة التخزين مبينة في (الشكل 29.12) بينما يوضح (الجدول 17.12) تدهور لحم الدجاج المجمد كما في حالة إرساله من المنتج إلى المستهلك. وإن مدة الحفظ تُحدد بدرجة كبيرة بوساطة تغيرات الأكسدة التـــي تؤثر في الشحوم التـــي تتم بسرعة في الدواجن (بط، إوز، دجاج) والخنـــزير أكثر من لحم البقر.



الشكل 29.12: فترة صلاحية الدجاج المجمد وتأثرها بحرارة التخزين. ـــــ فترة صلاحية A، --- فقدان الجودة B = 100/A (بحسب *Gutschmidt*، 1974)

تزيد قدرة اللحم المجمد على الاحتفاظ بالماء كلما انخفضت درجة حرارة التجميد. وتبقى هذه القدرة عالية إذا تم التجميد سريعاً. وفي ظل هذه الشروط يكبت تكوين بلورات ثلج كبيرة وضرر الأغشية وحدوث تغيرات غير عكوسة في بروتين الليفة

العضلية التــي تنتج عن تركيز عال مؤقت من الأملاح يمكن تجنبه.

يسبب تجميد اللحم مباشرة بعد الذبح بدون تبريد سابق (عملية الخطوة الواحدة) تقصيراً معتداً وفقدان كمية كبيرة من السوائل عند إزالة التجميد وذلك اذا تم تجميد اللحم بكامله قبل حدوث التصلب. ومع ذلك قد يكون ذلك ممكناً فقط إذا كانت القطع أصغر. وإن سبب حدوث هذه الظاهرة هو الانهيار السريع لــ ATP مع نقص مماثل في قدرة الاحتفاظ بالماء. وإن معدل انهيار ATP السريع والعالي يبدىء تحرير أيونات Ca^{2+} من شُبيكة الهيولى العضلية التــي تسبب النشاط الزائد للميوزين اتيباز (إزالة تيبس). إن إزالة التيبس هذه التي تشارك في زيادة القساوة يمكن تجنبها إذا جُمّد اللحم الدافئ ثم فُرم مجمداً بعد إضافة Nacl، ويمكن أيضاً اجتناب التيبس بتفتيت اللحم الدافئ في وجود Nacl ثم تجميده.

يؤدي تجميد اللحم الناضج إلى قلة فقدان السوائل عنه في حالة تجميد اللحم قبل مرحلة التيبس أو أثناءها، ومع ذلك فإن هذه العملية لا تستخدم لأسباب اقتصادية. ويمكن إحداث التيبس قبل التجميد بوساطة استثارة كهربائية. ويؤدي التخزين الطويل للحم المجمد إلى انخفاض القدرة على الاحتفاظ بالماء. ويلاحظ تغير في الذوابنية وانزياح في نقطة التعادل الكهربائية لبروتين الهيولى العضلية وجهاز التقلص.

تعدّ إزالة حالة التجميد البطيء للحم المجمد بصفة عامة أكثر تفضيلاً من إزالة التجميد السريعة بالرغم من توافر معلومات تناقض ذلك. ومن الواضح إن التجميد والتخزين وإزالة التجميد يجب عدّها خطوات عملية متصلة ويجب تنسيقها.

3.2.6.12 التجفيف Drying

إن التجفيف طريقة قديمة لحفظ اللحم وعادة يستخدم التجفيف مصحوباً بإضافة الملح والتمليح curing والتدخين. وتشمل بعض العمليات: التجفيف في تيار من الهواء الساخن (40-60°م) أو التجفيف تحت تفريغ في ظروف مختلفة مثل وجود الدهن الساخن hot fat والتجفيد وهو أكثر الطرق نعومة. ويكون محتوى الرطوبة للمنتج النهائى عادة حوالي 3-10%. وإن معيار الجودة الهام لمثل هذه المنتجات من اللحم المجفف هو سعة الإمهاء التي يمكن تقديرها بقبط الماء تحت ظروف قياسية. وتقدير الماء المرتبط بقوة. وإن عملية التجفيف هذه يجب ألا تؤثر في إمساك الماء في اللحم وكذلك الرائحة المميزة للحم. تكون فترة الصلاحية لمنتجات اللحم المجفف محدودة وتنتهي بظهور الرائحة الكريهة الناتجة عن تأكسد الدهون وتغير اللون كنتيجة لتفاعل *Maillard*. وإن لحم البقر والدجاج المجففين مكونات أساسية في مساحيق حساء كثيرة. بالإضافة إلى ان قطع اللحم واللحم المفروم في وجود أو عدم وجود مواد رابطة واللحم المعالج مثل كرات اللحم تجفف أيضاً لهذا الغرض.

4.2.6.12 الملح والتخليل بالتمليح Salt and Pickle Curing

يَمنع الملح في تراكيزه العالية نمو الجراثيم ونشاط الخمائر المحللة للحم، فهو بذلك مادة حافظة للحوم. وإن تمليح اللحم حتــى مستوى 5% NaCl يسبب الانتفاخ (قارن الشكل 26.12) أما في تراكيزه الأعلى من ذلك (10-20%) فيسبب انكماش اللحم ومنتجاته محدثاً نقصاً في الرطوبة حتــى مستوى أقل من اللحم غير المعالج. يحتفظ اللحم بلونه الطبيعي الأحمر الداكن حيث إن تركيز الميوغلوبين يزداد لفقد الرطوبة. ويتغير لون هذا النوع من اللحم مع الطهي إلى البنــي الرمادى.

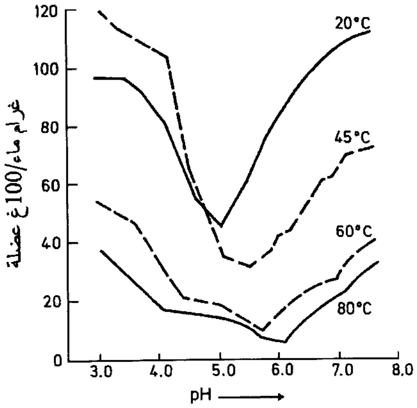
يعطي التمليح بإضافة نيتريت الصوديوم و/أو نترات الصوديوم (تمليح أو تخليل) منتجات على درجة عالية من ثبات اللون (قارن 4.2.2.3.12). وذلك لسرعة تفاعل النيتريت ولزوم كمية أقل منها لتثبيت اللون فهو يستخدم بكثرة بدلاً من أملاح النترات. و يتم التمليح إما بدعك سطح اللحم بالملح (التخليل أو التمليح الجاف) أو بنقع اللحم في محلول 15-20% (التخليل أو التمليح الرطب) أو بحقن المحلول بمحقن آلي.

إن الإضافات مثل السكر أو التوابل التــي تؤثر بصورة تفضيلية في اللون الأحمر وفي تكوين رائحة اللحم، غالباً تضاف إلى

أملاح التخليل. وإن رائحة اللحم المعالج تكون مميزة وتختلف عن رائحة اللحم غير المعالج. وتتحسن الرائحة بوساطة الأحياء الدقيقة (*Microcoous* spp. And *Achromobacter*) لمحلول التخليل التي تشارك تلقائياً باختزال النترات (NO_3^-) إلى نيتريت (NO_2^-) وبالتالي تشارك في تثبيت اللون البنفسجي أو الأحمر للحم المعالج.

5.2.6.12 التدخين Smoking

يرتبط تدخين اللحم عادة بالتمليح. واعتماداً على خطوات التدخين تقل نسبة الرطوبة إلى 10-40%. وإن المركبات الموجودة في الدخان بتأثيرها القاتل للجراثيم وخواصها المضادة للتأكسد تترسب على أو تتخلل اللحم. وإن مكونات الدخان الهامة تتضمن الفينولات والأحماض ومركبات الكاربونيل. ويعتمد تركيز الهيدروكربونات متعددة الحلقات في الدخان على نوع الدخان المولّد ويمكن خفضها إلى درجة كبيرة بوساطة التحكم المناسب في العملية ومثال على ذلك: توليد خارجي للدخان مع تنظيفه بوساطة مصائد او بخاخات ماء أو مرشحات. ويجب التمييز بين التدخين الساخن (50-85°م) على مدى فترة زمنية تتراوح بين أقل من ساعة إلى عدة ساعات (ويستخدم لتدخين السجق المطبوخة أو المغلية) والتدخين الدافئ (50-25م) والتدخين البارد (12-25°م) على مدى فترة زمنية تتراوح بين يومين وعدة أسابيع (وتستخدم للحم الخنـــزير والسجق النيئة). وهناك عمليات تدخين خاصة تشتمل على التدخين الرطب وعمليات الكهربية الساكنة واستخدام مركزات الدخان.



الشكل 30.12: القدرة على حفظ الماء في عضلات لحوم البقر مقابل المعالجة الحرارية وpH. (بحسب *Hamm*، 1972)

6.2.6.12 التسخين Heating

إن المعاملة الحرارية ذات أهمية كبرى في عمليات التجهيز النهائي كما وأنها تستخدم أيضاً في إنتاج اللحم المعلب. والتغيرات النمطية الناتجة عن المعاملة الحرارية تشتمل على: ظهور لون بنـــي رمادي، وتخثر البروتين، وتحرير العصائر لنقص القدرة على الاحتفاظ بالماء (الشكل 30.12)، وزيادة درجة الاس الهيدروجينـــي، وظهور الرائحة التقليدية للحم المطهي أو المشوي، وأخيراً الطراوة الحادثة عن طريق الانكماش والتحول الجزيئي للكولاجين إلى جيلاتين (قارن 1.3.2.3.12).

وإن التخزين في المبرد للحم المسخن واعادة التسخين قد يؤدي إلى WOF (قارن 1.2.6.12 و4.9.12)

7.2.6.12 التغريض[1] Tenderizing

تستخدم بعض مستحضرات الخمائر النباتية (فيسين وبابين وبرومولين) لتغريض اللحم، وهذه المستحضرات قد تنثر على

[1] الغريض: الطري من اللحم. (المدقق العلمي)

قطع اللحم أو توزع في الأوعية الدموية للحيوان قبل الذبح بوقت قصير أو بعد الذبح مباشرة.

7.12 منتجات اللحم Meat Products

يستعمل اللحم في إنتاج كثير من المنتجات مثل اللحوم المعلبة ولحم الخنـــزير Ham والسجق Sausages وخلاصات اللحم.

1.7.12 اللحم المعلب Canned Meat

أمثلة اللحم المعلب لحوم البقر والخنـــزير المعلبة مع عصائرها ولحم البقر المملح Corned واللانشون (لحم الغداء) والسجق المطبوخ واللحم المهلم Jellied meat ولحم الخنزير المملح والمخللCured and Pickled hams، وللحصول على معلبات معقمة من اللحم فإن الزمن ودرجة الحرارة المطلوبة يعتمد على حجم ومكونات العلبة لاختلاف نفوذ الحرارة (الجدول 19.12). ولهذا يتم تطبيق نموذج رياضي يسمح بالتحكم في درجة الحرارة المطلوبة بطريقة تضمن تسخين أبرد نقطة في العلبة بدرجة كافية ولمدة كافية لقتل أي جراثيم مرضية تكون مسببة للفساد. وبالتالي فإن العمليات المتحكم بها تستخدم أيضاً في إنتاج السجق المطهي والمعلب.

الجدول 19.12: تأثير حجم العلبة والمنتج على الوقت اللازم لتسخين اللحوم المعلبة (الوقت بالدقيقة لتصل إلى 121°م في منتصف العلبة)

لحم محفوظ	400 غ	850 غ	2500 غ
لحم البقر	47	57	80
لحم الخنـــزير	58	98	120
سجق الكبد	90	130	
سجق الدم	106	113	130

2.7.12 لحم فخذ الخنزير، السجق، المعجون Ham, Sausages, Pastes

1.2.7.12 لحم فخذ الخنـــزير، لحم خنـــزير مقدد Ham, Bacon

1.1.2.7.12 لحم خنـــزير نـــيء مدخن Raw Smoked Hams

بعد تقطيع لحم فخذ الخنـــزير (طولياً أو دائرياً)، "لحم فخذ الخنـــزير بعظمه" يجفف، ويملح رطباً لمدة 4-7 أسابيع ثم يُنضج أي يُحمر لونه لمدة 2-3 أسابيع بالتخزين في مكان جاف متبوعاً بالغسيل والتجفيف والتعريض للتدخين البارد لمدة 4-7 أسابيع. أما في لحم فخذ الخنـــزير الملفوف تستأصل العظام ثم يُصنيع كما في لحم فخذ الخنـــزير بعظمه باستثناء أن فترة التمليح أقصر. تصنع هبرة لحم الخنـــزير خفيفة التمليح من قطع اللحم أو اللحم المفروم بعملية تمليح خفيفة وتملأ في الأغلفة ثم تدخن ساخنة..

2.1.2.7.12 لحم فخذ الخنـــزير المطبوخ Cooked Ham

يُحفظ لحم فخذ الخنـــزير المنـــزوع العظام في محلول التمليح لمدة 2-3 أسابيع ثم يخزن جافاً حتـــى يصل إلى النضج ويغسل ثم يُدخن دافئاً ثم يُطهى لاحقاً على درجة حرارة هادئة. يغلف اللحم أثناء عملية الطهي برقائق المنيوم مقاومة للغليان ثم يُطهى ويُدخن. ولحم فخذ الخنـــزير *Praha* نوع خاص من لحم فخذ الخنـــزير المطبوخ وغالباً ما يغلف بعجينة الخبز.

3.1.2.7.12 لحم الخنـــزير المقدد Bacon

يملح دهن ظهر الخنـــزير ويغسل ويجفف ويدخن على البارد.

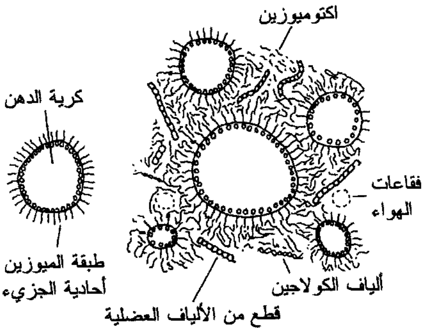
2.2.7.12 السجق Sausages

تتكون صناعة السجق من طحن وفرم أو تقطيع أنسجة العضلات والأعضاء الأخرى ثم خلطها مع الشحم والأملاح والتوابل (أعشاب وتابل) seasonings وعند اللزوم تتم إضافة مواد رابطة أو فاسحة extenders. ويُحشى خليط السجق في غلاف أنبوبـــي صنعي أو سليلوزي له شكل السجق المعتاد أو في غلاف طبيعي من أمعاء الخنـــزير أو الغنم مع إضافة مسحوق الكعك في حالة (سجق الكبد). وتُباع إما نيئة أو مطبوخة قليلاً أو كاملة الطبخ أو سجق مدخن. ويبين الجدول 20.12 تركيب لحم فخذ الخنـــزير ومنتجات السجق. إن الأنواع المختلفة من السجق لها منسوج (مطرس) مشترك محب للملح/ والبروتين/ والماء يعمل على استقرار طور مبعثر (خليط لحم خشن/ حبيبات وكريات دهن، وبرتين غير ذواب وألياف ضامة وحبيبات من التوابل). إن ثبات نظام من هذا النوع يتأثر بقيمة الـــ pH، والقوة الأيونية ومدى انصهار الشحوم وبمحتوى البروتين. إن درجة حرارة الطحن لها أهمية في ثبات الأنظمة المطحونة ناعماً ولها خصائص المستحلب وتعد درجة الحرارة 14°م مثالية وتنتج منتجات غير ثابتة عند درجة الحرارة T > 20°م.

الجدول 20.12: محتوى البروتين والدهون في منتجات لحم الخنـــزير والسجق

المنتج	الرطوبة %	البروتين %	الدسم %	قيمة الكالوري (kJ) (kJ/100g)
Salami (German style)	40	21	33	1578
Cervelat sausage	41	20	34	1598
Knackwurst	60	12	26	1166
Bratwurst (pork)	57	12	29	1277
Hunter's sausage	64	16	16	864
Gelbwurst	58	11	27	1186
Munich Weisswurst (white sausage Munich style)	62	11	25	1112
Bockwurst	59	12	25	1129
Liver sausage	52	12	29	1351
Rotwurst	56	12	29	1277
Ham, raw	43	18	33	1527
Ham, cooked	70	23	4	539
Bacon, marbled	20	9	65	2558

تتكون في المستحلبات المذكورة أعلاه طبقة أحادية الجزيئات من غشاء البروتين حول كريات الدهن (الشكل 31.12). وإن أهمية مكونات البروتين المختلفة كمكونات أغشية تتناقص بالترتيب الآتي: ميوزين > أكتوميوزين > بروتين غمد الليف العضلي > اكتين. ينغمس الرأس الكاره للماء لجزيئات الميوزين دائماً في كريات الدهن بينما يتفاعل الذيل مع الأكتوميوزين في الطور المستمر وإن طبقة الميوزين وحيدة الجزيئات المتكونة بهذه الطريقة يجب ان يكون سمكها حوالي 130 nm. ويمكن أن توجد في الخارج طبقة من الأكتوميوزين متعدد الجزيئات التـــي تربط الماء وتشارك في تثبيت المستحلب بسبب خواصها من اللزوجة والمرونة والتماسك. إن درجات الحرارة المرتفعة التـــي تؤدي إلى عدم الثبات من المحتمل أن تسبب زيادة تفاعلات البروتين - بروتين في طبقة الأكتوميوزين التـــي بدورها تؤدي إلى نقص في ربط الماء وفقدان المرونة واضطراب في غشاء الميوزين.

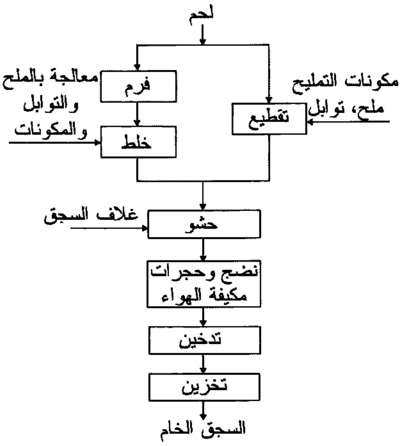


الشكل 31.12: تخطيط ترسيمي لمستحلب السجق (بحسب *Morrissey* et al.، 1987)

بينما تكوين غشاء الميوزين على كريات الدهن هو المسؤول عن ثبات السجق النيئة التـي لها خواص المستحلب. فإن تآثرات البروتين بروتين وتشكيل الهلام ذات أهمية في ثبات الدهن والماء في النظام في حالة السجق المطبوخة والمغلية.

1.2.2.7.12 السجق النيئة Raw Sausages

توجد السجق في ثلاثة منتجات أساسية: سجق Cervelat، والسلامي والألمانـي Mettwurst. وهي تصنع من العضلات الهيكلية النيئة المطحونة (pH < 5.8)، مع دهن وتوابل. وهي تملح بإضافة 2.8-3.2% من ملح النيتريت المعالج (قارن 4.2.22) أو ملح العادي ونترات الصوديوم (أقصاه 300 ملغ/كلغ)، وكمية من السكّر أقصاها 2% (سكروز، غلوكوز، مالتوز، لاكتوز) ووسائل معالجة أخرى مثل (D-gluconic acid-5-lactone، وحامض أسكوربيك.. إلخ). وتضاف مزرعة باديء لجعل النضج مثالياً. ويبين الشكل 32.12 إنتاج السجق الخام.



الشكل 32.12: إنتاج السجق النيئة

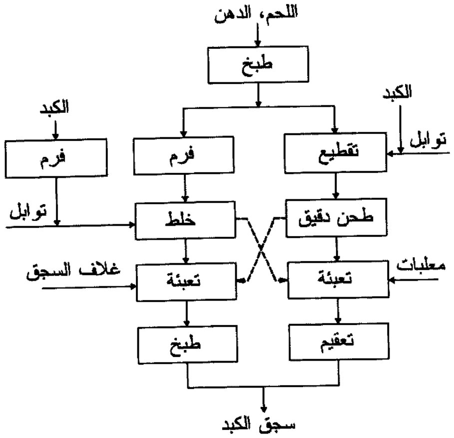
يُفضل تنفيذ الطحن بآلة تقطيع في عدد من الخطوات: التقطيع، والتوزيع، والخلط، وطحن ناعم جداً، والاستحلاب. وتتكون آلة التقطيع أساسياً من قرص يدور حول رأس القاطع الذي يدور بسرعة كبيرة. ويمكن الحصول على منتجات مختلفة القوام بتغيّير شكل وسرعة القاطع، وغرفة التقطيع ربما بغرز (عدد متداخل من الحلقات)، وسرعة القرص، ومدة القطع. وإذا تمت هذه العملية تحت ظروف مفرغة الهواء يكون لها العديد من الفوائد. بالإضافة إلى التقطيع بالدفعة باستعمال أوعية يصل حجمها إلى 750ل وأيضاً تتوفر آلات التقطيع ذات التشغيل المستمر.

وفي حالة الأنواع المكتترة من السجق النيئة يتم استعمال المادة المجمّدة لطحنها (عند درجة حرارة –20°م) وتبقى درجة الحرارة تحت 4°م أثناء الطحن بوساطة عملية التبريد. وبعد حشوها، يتم نضجها في حجرات مكيفة الهواء. في باديء الأمر، تكون درجة الحرارة بين 20-26°م (رطوبة الهواء بين 90-95%) لزيادة عدد البكتيريا الملبنة lactobacilii؛ ثم تخفض درجة الحرارة إلى 10-15°م (رطوبة الهواء 75%).

إنّ الرائحة المميزة تتشكّل أثناء النضج بوساطة الكائنات الحيّة المجهرية الموجودة (المكيِّرات micrococci والملبِّنات lactobacilli، التـــي تضاف في أغلب الأحيان على شكل مزرعة البادىء). ويلعب تكثيف اللون الأحمر (قارن 4.2.2.3.12) أيضاً دوراً كبيراً. إن الهبوط في pH بسبب تكون حامض اللاكتيك (4.8-5.2) يؤدّي إلى إنكماش البروتين الهلامى. وتصبح السجق ثابتة ومكتترة ومناسبة للتقطيع إلى شرائح بعد تبخير الماء المتحرر. (فقد الوزن 20-40%). ويقدر الوقت اللازم للنضوج من 2-3 إسبوع (عمليات سريعة) أو 7-8 أسبوع (عمليات بطيئة). يتم تدخين السجق النيئة بعد ذلك، على سبيل المثال، تدخيناً بارداً عند درجة حرارة 16-28°م. ترجع الطبقة البيضاء على الأنواع المختلفة من السلامي إلى غُصينات العفن، أما في المنتجات الأرخص، فترجع إلى تغطيسها في محلول الكلس.

2.2.2.7.12 السجق المطبوخة Cooked Sausages

تصنع السجق المطبوخة من مواد أولية مطبوخة. وتعدّ المنتجات الرئيسيه: سجق كبد، وسجق دمّ، وسجق هلام. وتوضح طريقة إنتاج سجق الكبد في (الشكل 33.12). إن المصانع الحديثة عموماً تستعمل آلات التقطيع الطابخة التـــي تتم فيها الخطوات التالية في آلة واحدة: الطحن التمهيدي، والطبخ، والخلط، والتقطيع. بالمقارنة بالسجق المغلية، فإن السجق المطبوخة يمكن أن تقطع فقط عندما تكون باردة.



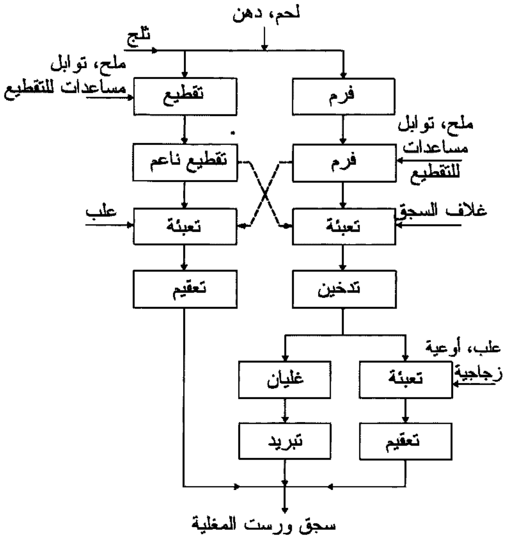
الشكل 33.12: إنتاج السجق المطهية (سجق الكبد)

3.2.2.7.12 السجق المغلية Boilling Sausages

تصنع السجق المغلية من اللحم النيء (لحم بقر، ولحم الخنـــزير، ولحم عجل) بوساطة الغلي أو الخبز أو القلي. وأثناء المعالجة في آلة التقطيع تزداد قدرة حفظ الماء بإضافة الملح العادي ومساعدات القطع (الفوسفات المكثّفة، واللاكتات، والأسيتات، والطرطرات، والسيترات). أما الزيادة في الحجم من إضافة الأملاح فيكون سببها زيادة pH رَوبة اللحم وتكوين معقدات مع الأيونات الموجبة ثنائية التّكافؤ التـــي في شكلها الحر، تقمع الزياده في حجم السجق.

يجب أن تحفظ درجة الحرارة منخفضة أثناء عمليتي الطحن والتقطيع (بوساطة إضافة الثلج أو الماء المبرد بالثلج) وذلك لأن درجات الحرارة المرتفعة تقلل القدره على الاحتفاظ بالماء. وتزيد القدرة على حفظ الماء بزيادة المكوّن الدهني لرَوبة اللحم slurry ما دامت نسبة الدهن إلى نسبة البروتين لا تتجاوز 2.8 إلى 1. ونتيجة لذلك يزداد تركيز الملح. وبعد التقطيع والحشو، فإن السجق تدخّن على الساخن وتسلق عند درجة حرارة 72-78°م. وفي درجة الحرارة هذه، فإن تخثر هلام البروتين، الذي يمسك الماء، يشكّل القوام المكسور المميز لهذه السجق.

والمنتجات النمطية لهذا النوع هي bockwurst، wieners، hunter والسجق الأبيض وmortadella. ويوضح (الشكل 34.12) إنتاج السجق المغلي.



الشكل 34.12: إنتاج السجق المغلية "Brühwurst"

3.2.7.12 معجون اللحم Meat Paste (Pâté)

1.3.2.7.12 المعجون Pastes

إن معاجين اللحم عبارة عن منتجات لحم تطبخ بشكل مرهف وتصنع أولياً من اللحم ودهن العجول والخنازير، وفي أغلب الأحيان، من الدواجن (على سبيل المثال معجون كبد الأوز) أو لحم الحيوانات البرية (مثل الأرنب البري أو الأيل أو الخنزير البري). على خلاف السجق، تحتوي المعاجين لحماً ممتازاً وخالياً من نفايات الذبح أو أي ناتج قليل القيمة من النواتج العرضية. وإن جزءاً من اللحم أو كل اللحم المستعمل يكون موجوداً على شكل لحم مفروم ناعم قابل للفرد.

2.3.2.7.12 البين Pains

يتكون البين من القطع الأكبر عادة من اللحم (خصوصاً لحوم طيور الصيد والدواجن)، التي تصنّع إلى قطع تشبه السجق المطبوخ بالدهن، والكمأ، والتوابل المختلفة.

3.7.12 مستخلصات اللحم والمنتجات المشابهة Meat Extracts and Related Products

1.3.7.12 مستخلص لحم بقر Beef Exteact

يعد مستخلص اللحم مركزاً من مكونات لحم البقر الذائبة في الماء الخالية من الدهن والبروتين. ويرجع تحضيره إلى عمل

Liebig في ميونخ في عام 1847. ويستخلص لحم البقر المفروم بتيار الماء المعاكس عند درجة حرارة 90°م. وبعد إزالة الدهن بأقماع الفصل ثم الترشيح، فإن مستخلص اللحم الذي يحتوي 1.5-5% مواد صلبة يركّز بعد ذلك إلى 45-65% مواد صلبة في مبخّر مفرغ الهواء متعدد المراحل والذي يعمل في مدروج درجة حرارة متناقص (في مدى 92°م إلى 46°م). ويتم تنفيذ التبخير النهائي إلى 80-83% مواد صلبة تحت الضغط الجوّي عند درجة حرارة 65°م أو عند درجة حرارة أعلى من ذلك باستعمال حزام أو مجفف تحت تفريغ.

وبالطّريقة نفسها، فإن ماء الطبخ المستعاد أثناء إنتاج لحم البقر المعلب المملح يمكن أن يصنع إلى مستخلص اللحم. ويكون فقط هذا المصدر الأخير من مستخلصات اللحم هاماً من الناحية الإقتصادية. ويكون المحصول 4% من وزن اللحم الطازج.

ويوضح التركيب الكيميائي للمستخلص في (الجدول 21.12). وبالإضافة إلى مسحوق الشوربة ومسحوق الصلصة، يتم مزج مستخلص اللحم السميك مع مادة حاملة ثم يجفّف في مجفف رذاذي.

الجدول 21.12: التركيب الكيميائي لمستخلص لحوم البقر

	النسبة المئوية
ماده عضوية	64-56
احماض امنية، ببتيدات	20-15
مركبات ازوتية اخرى	15-10
كريتانين كلي	8.2-5.4
امونيا	0.4-0.2
يوريا	0.3-0.1
مركبات غير ازوتية	15-10
شحوم كلية	1.5>
أصباغ	20-10
معادن	24-18
كلوريد صوديوم	5-2.5
رطوبة	23-15
قيمه pH لـ 10% محلول مائى	حوالي 5.5

2.3.7.12 مستخلص لحم الحوت Whale Meat Extract

يحصل على هذا المنتج من لحم الحيتان المختلفة (الحوت الأزرق، وsei، والحوت المزعنف والحوت الأحدب والحوت الكبير ذي الأسنان) ويعالج بعملية مشابهة لتلك التـــي استعملت لمستخلص لحم البقر.

3.3.7.12 مستخلص لحم الدجاج Poultry Meat Extract

يُحصَل على مستخلص الدجاج بتبخير مرق الدجاج أو باستخلاص أنصاف الدجاج بالماء عند 80°م، تليها خطوة التركيز تحت التفريغ إلى ناتج نهائي يحتوي 70-80% من المواد الصلبة.

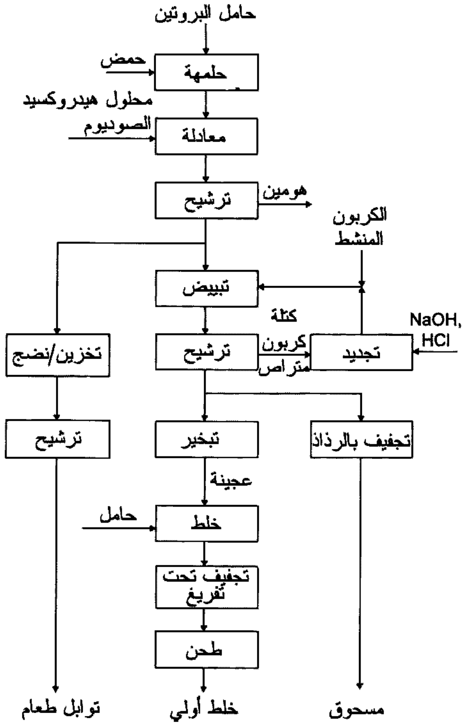
4.3.7.12 مستخلص الخميرة Yeast Extract

تُجبَر خلايا خميرة (السكيراء *Saccharomyces* والمستخفيات *Torula* spp.) للتعرض إلى انكماش البروتوبلازم بإضافة الملح، والذي يسبب فقد ماء الخلية والمواد المذابة (البلزمة plasmolysis)، أو تبخر الخلايا أو تعرض للتحلل الذاتـــي autolysis. ويتم استخلاص الخلايا التـــي عولجت بهذه الطريقة بالماء ثم يركّز المستخلص لإنتاج معجون بنـــي اللون. ويكون مستخلص الخميرة غنياً بفيتامينات B. ويكون تركيز الثيامين، والثيامين ثنائي الفسفات عالياً بما يتجاوز قيم عتبها الذوقية وقد

يؤدي ذلك إلى نكهة غير سارة للمنتج. من الناحية الأخرى فإن النكهة التابلية للمعجون ترجع إلى 5′-نكليوتيدات التـــي تحرّرت أثناء الحلمهة وإلى الأحماض الأمينية، خصوصاً حامض الغلوتاميك.

5.3.7.12 البروتين النباتـــي المحلمه Hydrolyzed Vegetable Proteins

إن إنتاج حلامة هذا البروتين يقدم ترسيمه توضيحياً في الشكل 35.12 وتبعاً للتركيبة المعطاة، فإن المواد الأولية التـــي تحتوي بروتينات النباتات المختلفة مثل الحنطة وغلوتين الرز وحب الصويا خشن الطحن وحبة النخيل والفستق السودانـــي ترسل هذه المواد من مخزن المواد الأولية آلياً حيث يتم وزنها وتلقيمها إلى غلاية الحلمهة (وهي وعاء مزدوج الجدار مزود بمحرك يعمل تحت ضغط ثابت). وتتم عملية الحلمهة في درجة حرارة أعلى من 100°م وتحت ضغط مناسب وبمساعدة حمض الهيدروكلوريك والسلفوريك (توابل خالية من الملح).



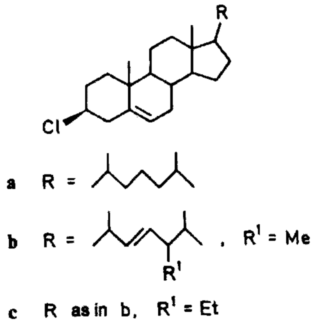
الشكل 35.12: إنتاج البروتين النباتـــي المحلمه

وتعادل الحلامة بالتالي إلى pH 5.8 بمحاليل كاربونات الصوديوم أو الكالسيوم أو هيدروكسيد الصوديوم. ويجب اجتياز مدى pH 2.5-4 في هذه العملية بسرعة كلما أمكن لمنع تكوين حامض بيروليدون كربوكسيليك من حامض غلوتاميك. ويتم ترشّيح الحلامة وتُخزن الرشاحة المتبلة. ويعاد غسل بقيّة الرشاحة بالماء ويعاد ترشيحها، إذاكان ذلك ضرورياً، وتبخر الرشاحة المخففة وتضاف إليها التوابل التي حصل عليها في الخطوة السابقة.

تخزن التوابل بعد ذلك؛ وترشّح عدّة مرات قبل الحشو. بخلاف توابل الغذاء السائلة، فإنه يتم انتاج التوابل في شكل المعجون والمسحوق والخلطات للإستعمال في الشوربات الجافّة والصلصات. وتبيّض هذه المنتجات جزئياً بالكاربون المنشّط ويتم معادلة الطعم بعد ذلك.

إن المركّب 3-هيدروكسي-5,4 ثنائي مثيل-2(2H)-فورانون (HD2F، قارن 3.1.3.5) هو المسؤول عن رائحة التوابل النمطية المركّزة. وهذه المنتجات لها رائحة وطعم يشبهان اللحم أو المرق. وقد وجد في عام 1978 تكوّن مركبات سامة للجينات في حلامات المواد الأولية المحلمهة بحمض كلور الماء والمحتوية البروتين. وهكذا فإن 3-كلوروبروبان-2,1-ثنائي اول، 2-كلوروبروبان-3,1-ثنائي اول، 3,1-ثنائي كلوروبروبان-2-اول، 2,1-ثنائي كلوروبروبان-3-اول و3-كلوروبروبان-1-اول تم اكتشافها كمنتجات ثانوية في الشحوم بمقدار 0.1 إلى < ppm100 في حلامات البروتين التجارية ومنتجات مشتقة منها. وجد في التجارب المجراة على الجرذان أن المركّبات الثنائية الكلور مسببة للسرطان. وإن الاختبارات على المركّبات أحادية الكلور ما زالت مستمرّة. إن الغليسيرولات المكلورة التي هي موجودة جزئياً كاسترات أحماض دهنية لها نصف عمر عدة مئات من الأيام في الحلامات. وكذلك وجدت مشتقات N(3,2-ثنائي هيدروكسي بروبيل) للأحماض الأمينية الســـيرين والتريونين بالإضافة إلى 3-امينوبروبان2,1--ثنائي اول كمنتجات لتحلل الأمينيات.

وقد وجد العديد من المركبات الاستروئيدية المكلورة مثل 3-كلورو-5-كوليستين (المعادلة a27.12) و3-كلورو-24-ميثيل-22,5-كولستادايين (المعادلة b27.12) و3-كلورو-24-ايثل-22,5-كولستادايين (المعادلة c27.12) في البقايا العديمة الذوبان للمنتجات المماثلة.



(27.12)

علاوة على ذلك، كانت هناك دلائل على وجود مركّبات *Maillard* المكلورة في حلامات حمض كلور الماء مثل -5(كلوروميثيل) فوفورال.

إن طريقة الإنتاج قد عُدلت بشكل معالجة قلوية إضافية لحلامات حمض كلور الماء، لأجل تفادي أو تقليل المركّبات غير المرغوبة المذكورة سابقاً، ومع ذلك فقد وجدت تراكيز بمقدار <1 جزء بالمليون من 3-كلورو-1، 2بروبان ثنائي اول في أغلبية العينات التـــي تم اختبارها في عام 1990، التـــي كانت أقل بشكل واضح أقل مما كانت عليه في السنوات السابقة.

8.12 الشوربة الجافّة والصلصات الجافّة Dry Soups and Dry Sauces

يستعمل مستخلص اللحم، وحلامات البروتينات النباتية، ونواتج التحلل الذاتـــي للخميرة autolysate لدرجة كبيرة في إنتاج الشوربات والصلصات الجافّة. لهذا السبب سوف توصف هذه المواد في هذا الجزء. لقد أصبح الإنتاج الصناعي لهذه المنتجات للاستعمال في مطابخ المطعم والبيت هاما جداً في السنوات الـــ 20 الماضية. وبخاصة، فإن معاملة أولية خاصة للمواد الأولية جعلت من الممكن تطوير منتج يمكن بعد إعادة إمهائه السريعة أن يعطي وجبات طعام كاملة جاهزة للاستخدام (مطبوخات جافّة)، أو على شكل وجبات خفيفة بين وجبات الطعام (شوربات جافّة، شوربات فورية)، أو صلصات.

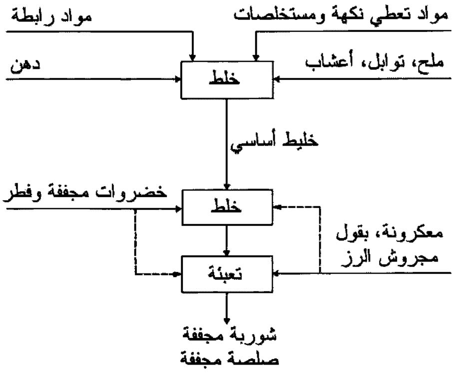
1.8.12 المكونات الرئيسية Main Components

لا تستعمل فقط مستخلصات اللحم وحلامات البروتين ونواتج التحلل الذاتي للخميرة كمواد حاملة للطعم ولكن تستعمل

أيضاً (اينوسنيت غوانيليت) وغلوتامات ريبونوكليوتيدات. وتستعمل تفاعلات الروائح كمواد حاملة للطعم (قارن 3.9.12) تجفف هذه المواد مع أو بدون استخدام حامل (حزام التجفيف تحت تفريغ، ومجفف الرذاذ). ويستعمل الطحين (حنطة ، رز، ذرة) وطحين بقوليات (بازلاء، عدس، فاصوليا) والنشا (بطاطا، رز، ذرة) كمواد رابطة، وباستثناء الطحين أو النشا المحلي يستعمل الطحين المنتفخ أو النشا فوري الذوبان الذي تم تملمه بالتجفيف بالمجففات الاسطوانية أو ببثقه بعد غليه. وبالحقيقة يمكن الحصول على انتفاخ جيد وخواص بعثرة بتكوم هذه المواد. ويتم طبخ القرنيات في أوانـــي تحت الضغط لعدة الساعات قبل التجفيف. وإن وقت إعادة الترطيب (الإمهاء) يمكن أن يخفّض إلى 4-5 دقائق باستعمال التجفيد. وتجفف المنتجات الأساسية عادة في مجففات الأحزمة في الهواء. وتخضع المعكرونة pasta إلى عمليات الطبخ المسبق بوساطة البخار و/أو الماء أو تستعمل في شكل دهن مجفّف، مثل التـــي تستعمل في الشرق الأقصى.

ثم يضاف الرزّ في شكل مطبوخ مسبقاً أو مجفّف بالتجميد أو بشكل طحين أرز مجفف مبثوق (dried rice flour extrudate). وبعد المعالجة الملائمة (على سبيل المثال: السلق)، يتم تجفيّف الخضار والفطر mushrooms (ويتم التجفيف بوساطة المجففات الاسطوانية والتجفيد). ويتم الحصول على المنتجات ذات الذوبان الفوري بالتجفيف السريري للموائع تحت تأثير طرد مركزي. في هذه العملية، التـــي تستعمل على نطاق واسع للجزر والرزّ، يتم تجفّيف المنتجات في اسطوانة دوارة مثقبة لها شكل السلة بالهواء الحار مع النفخ المستمر عند درجة حرارة 130°م. إنّ الدهون المستعملة عادة تكون شحم البقر، ودهون النبات المقسّاة، ودهن الدجاج، ودهن الحليب. وهي تستعمل في أغلب الأحيان في شكل المسحوق (قارن 7.4.14). ويعدّ لحم البقر والدجاج منّ أهم إضافات اللحم التـــي تحضر بالتجفّيف بالهواء أو التجفيد. وكما يضاف الملح والتوابل على شكل توابل طبيعية مطحونة أو على شكل مستخلصات توابل لإكمال الطعم.

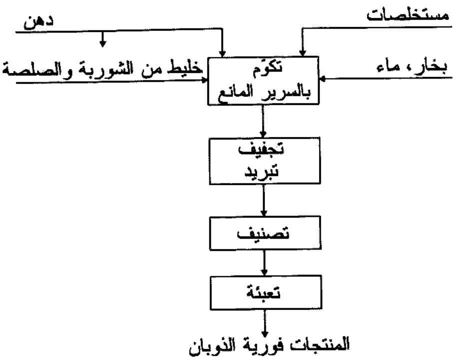
ولتحسين الخواص التقنية، تحتوي الشوربات والصلصات على العديد من المكونات مثل منتجات الحليب، ومنتجات البيض، والسكّر، ومولت الدكسترين، والحموض، وبروتين فول صويا، وملونات سكّرية، ومانعات التأكسد.



الشكل 36.12: إنتاج الحساء والصلصات الجافة

2.8.12 الإنتاج Production

إن إنتاج الشوربات والصلصات الجافّة يتضمّن جوهرياً خلط المواد الأولية التـــي أنتجت مسبقاً. وإنّ خطوات هذه العملية يتم توضيحها في (الشكل 36.12). يتم وزن المكوّنات الفردية من مستودعات المواد الخام وإرسال جرعات آلياً إلى الخلاط يتم بصورة آلية. في خلطات الشوربة التـــي تحتوي مكوّنات قابلة للكسر، مثل المعكرونة والخضار الجافة، يتم خلط الـــمكوّنات المسحوقة أولاً (مواد رابطة، ومسحوق الدهن ومستخلص مسحوق... إلخ) في الخلاطات السريعة. ثم يتم خلط



الشكل 37.12: إنتاج المنتجات فورية الذوبان من خلال التكتل

المكوّنات القابلة للكسر بلطف في خطوة خلط بطيئة ثانية. ثم تكوّم هذه الخلطات للاستعمالات الخاصّة (شوربات وصلصات فورية الذوبان)؛ وعموماً فهي لا تحتوي مكوّنات خشنة. وهذا يجري بطريقة الدفعة أو آلياً بوساطة فِرَاش سائل رذاذي محبب fluid bed spray granulator. وفي مصانع التكوّم المستمر (الشكل 37.12) يتم تلقيم كميات المواد المستخلصة والدهن في أنظمة منفصلة. بدلاً عن ذلك، فإن الشوربة/ خلطات صلصة النهائية يتم تكومُّها بالترطيب الراجع بالبخار أو الماء. ثم تجفّف عبر سرير مائع منفصل وتستعمل مواد التغليف لحماية الخليط الجاف من الضوء، والهواء، والرطوبة.

الجدول 22.12: مركبات الطعم في حساء لحم البقر ومرق اللحم المشوي

مركب/أيون	التركيز (mmol /l) المرق[a]	المرق القلي[b]
Aspartic acid	0.05	0.18
Alanine	–[c]	9.41
Glutamic acid	0.3	1.71
Cysteine	–[c]	0.48
5′-AMP	0.14	0.64
5′-IMP	0.4	7.82
Hypoxanthine	–[c]	3.62
Carnosine	6.2	23.4
Anserine	0.7	–[c]
Lactic acid	25.6	155
Succininc acid	–[c]	2.16
Carnitine	2.0	–[c]
Pyroglutamic acid	2.6	–[c]
Creatinine	–[c]	43.3
Creatine	–[c]	20.3
Sodium	2.3	35.6
Potassium	31.3	170
Magnesium	3.0	12.1
Calcium	1.0	–[c]
Chloride	3.1	18.9
Phosphate	10.1	49.4

[a] لحم مفروم (500غ) معلق في لتر من الماء وتم غليه لمدة ساعتين ثم تم فصل الدهن والترشيح

b لحم (2كلغ) تم قليه لمدة 20 دقيقة ثم طهي لمده 4 ساعات بعد اضافه لتر من الماء ثم تم صب المرق خارجاً.

c لا تشارك في الطعم في العينه

9.12 رائحة اللحم Meat Aroma

إن اللحم الخام له رائحة ضعيفة. ويُنتج العديد من الروائح المركّزة المختلفة من التسخين. وتعتمد صفات الرائحة على نوع اللحم وطريقة التحضير (طهي بالغلى، أو طبخ بالضغط، أو طهي بالبخار، أوتحميص أو شوي حار جداً). وتعتمد تأثيرات التحضير على درجات الحرارة وتركيز المتفاعلات. وهكذا فإن مستخلص اللحم المائي المجفّف بعناية على البارد، تكون له رائحة اللحم المشوي عندما يسخن، بينما المستخلص المسخن مباشرة، بدون تجفيف، تكون له رائحة المرق bouillon.

1.9.12 مركّبات المذاق Taste Compounds

تتكون رائحة اللحم من: (a) مواد الطعم غير الطيارة (b) محسنات الطعم enhancers (c) مكونات الرائحة. تنشأ المركّبات الأخيرة أو طلائعها جوهرياً من الأجزاء fractions الذائبة في الماء. وتعد المكونات المدرجة في (الجدول 22.12) من مواد الطعم لمرق لحم البقر وعصير اللحم المشوى. ويعطي محلول هذه المواد على حسب تراكيزها المدرجة في الجدول 22.12 السمات المثالية للطعم التـــي تتكوّن من الحلوّ، والحامّض، والمالح، وشبّه الغلوتامات glutamate-like (umami) notes. وتنتج مسحة اللحم بوساطة المركبات ذات الرائحة.

2.9.12 المركبات ذات الرائحة Odorants

استعملت تحليلات التخفيف لتوضيح مادة الرائحة الأكثر فاعّلية (الجدول 23.12) في لحم البقر المغلي ولحم خنـــزير وفي لحم وجلد الدجاج المقلّي. ولقد أوضحت تجارب الحذف (قارن 7.2.5) أن المواد التالية هي المواد المسؤولة عن الرائحة الرئيسية في لحم البقر المغلي: اوكتانال، نونانال، (E,E)2,4ديكاداي اينال، ميثان تيول، مثيونال، 2-فورفوريلتيول، 2-مثيل-3-فوران تيول، 3-مركبتو-2-بنتانون وHD3F هي مركبات الرائحة المفتاحية في لحم البقر المغلي. وتوجد هذه المركبات أيضاً في لحم الخنـــزير والدجاج المغلي ولكن توجد اختلافات نوعية في تركيز المكونات بين الأنواع. إن المسحة النمطية لطعم الكاراميل في لحم البقر تنتج من 2-فورفوريل تيول، 2-متيل-3-فوران تيول وHD3F، التـــي توجد بتراكيز عالية نسبياً في هذا اللحم. وبالمقارنة فإن التركيز المنخفض إلى حدٍّ كبير لــ HD3F في لحم الخنـــزير يرجع إلى التركيز المنخفض من محتويات الطليعة precursor غلوكوز-6-فوسفات وفركتوز 6-فوسفات.

إن رائحة لحم الخنـــزير المغلي ليست قوية كالتـــي توجد في لحم البقر والمواد ذات الرائحه الدهنية هي الأكثر وضوحاً. وتعدّ تراكيز مركبات الكربونيل ذات الرائحة الدهنية مثل هكسانال، اوكتانال، ونونانال أقل في لحم الخنـــزير، لكن بالنسبة إلى تراكيز 2-فورفوريل تيول، 2-متيل-3-فوران تيول وHD3F فهي أعلى من لحم البقر. ويظهر أن الاختلاف يجذب شدة رائحة المواد الدهنية في رائحة لحم الخنـــزير وتصبح المسحة الدهنية في الدجاج أكثر وضوحاً بسبب نقص تكوين النكهتين المحتويتين الكبريت وHD3F.

تنتج رائحة الدجاج المقلّي أولياً من ألدهيدات *Strecker*: متيل بروبانال، 2 و3-بيوتنال وكذلك مواد الرائحة المشوية 2اسيل-2-ثيازولين و2-استيل-1-بيرولين ومركبي الالكيل برازين. وتنتج أيضاً مركبات ثيازولين وبيرولين بتراكيز قليلة أثناء غلي اللحم. ويعدّ 2-استيل-2-تيازولين من أهم المواد ذات رائحة الشواء في اللحم المقلي فقط لبضعة دقائق. وهي تقل بالتسخين الطويل (قارن 5.1.3.5)، بينما تزداد أكثر alkylpyrazines المستقرّة.

الجدول 23.12: تراكيز المواد ذات الرائحة في لحم البقر لمغلي ولحم الخنـــزير والدجاج المقلي

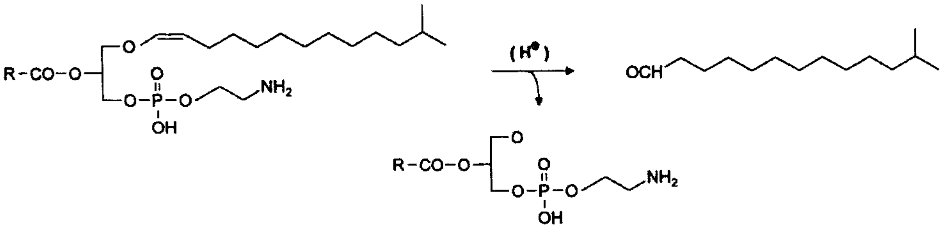
	التركيز (μg/kg)			
			الدجاج[b]	
	بقر[a]	خنزير[a]	لحم	جلد
Acetaldehyde	1817	3953	3815	3287
Methylpropanal	117	90	83	538
2-Methylbutanal	n.a.	n.a.	8	455
3-Methylbutanal	26	27	17	668
Hexanal	345	173	283	893
Octanal	382	154	190	535
1-Octen-3-one	9.4	4.8	7.2	10.8
Nonanal	1262	643	534	832
(Z)-2-Nonenal	6.2	1.4	5.5	10.5
(E)-2-Nonenal	32	15	23	147
(E,E)-2,4-Decadienal	27	7.4	11	711
12-Methyltridecanal	961	n.a.	n.a.	n.a.
Hydrogen sulfide	n.a.	n.a.	290	n.a.
Methanethiol	311	278	202	164
Dimethylsulfide	105	n.a.	n.a.	n.a.
Methional	36	11	53	97
2-Furfurylthiol	29	9.5	0.1	1.9
2-Methyl-3-furanthiol	24	9.1	0.4	4.1
3-Mercapto-2-pentanone	69	66	29	27
4-Hydroxy-2,5-dimethyl-3 (2H)-furanone(HD3F)	9075	2170	50	395
2-Acetyl-2-thiazoline	1.4	1.6	2.6	5.8
2-Acetyl-1-pyrroline	1.1	n.a.	0.2	2.9
2-Propionyl-1-pyrroline	n.a.	n.a.	n.a.	0.8
2-Ethyl-3,5-dimethylpyrazine	n.a.	n.a.	n.a.	4.3
2,3-Diethyl-5-methylpyrazine	n.a.	n.a.	n.a.	2.5
p-Cresol	5.9	n.a.	3.4	1.1
Guaiacol	4.3	n.a.	4.3	<1
Butyric acid	7024	17,200	8119	4817

[a] البقر (8.8% دهون) والخنـــزير (1.7% دهون) تم غليها لمدة 45 دقيقة تحت ضغط 80 kpa في درجة حرارة 116°م.

[b] تم قلي الدجاج لمدة ساعة في زيت جوز الهند عند درجة 180°م، لحم الصدور (1% دهون) والجلد (46% دهون) تم تحليلها منفصلين

n.a.: لم يتم تحليلها

وإذا سخن لحم بقر لفترة زمنية أطول، يظهر 12-مثيل ثلاثي ديكانال 12-Methyltridecanal (MT) كمادة رائحة هامة خصوصاً في إناء الشوي حيث أن هذه المادة هي إحدى مواد الرائحة التـــي لا غنـــى عنها، التي يتطور تأثيرها الكامل بالكشف الشمي الرجوعي وتزيد الشعور الفمّي. إن طلائع MT هي بلازمالوجين التـــي توجد في الغشاء الدهنـــي للعضلات وتتحلل ببطء hydrolyze بالتسخين (قارن المعادلة 28.12).



(28.12)

الجدول 24.12: تحرير 12-ميثيل ترايديكانال (MT) نتيجة الحلمهة للدهون في الأنواع الحيوانية المختلفة

نوع الحيوان	شحوم (غ/كلغ)	MT μg/g/دهن
البقر[a]	22-14	149-55
البقر[b]	n.a.	63-44
عجل[a]	12	19
الأيل الأحمر[a]	25	5
الغزال[a]	14	16
الخنـــزير[a]	19-15	2.7-1.3
الخنـــزير[b]	n.a.	1.6
الدجاج[b]	n.a.	0.3
الديك الرومي[b]	n.a.	1.6

العينات قُطِّرَت تقطيراً مرتداً بوساطة: [a] حمض كلور الماء لمده ساعة، [b] عند pH 5.7 لمده 4 ساعات

n.a.: لم تحلل

ويتم تحرير كميات كبيرة من MT فقط بحلمهة الشحوم في لحم المجترات، ولكن ليس من دهون الخنـــزير ولحم الدجاج، كما هو موضح (بالجدول 24.12). وهناك دلائل إلى وجود كائنات دقيقة في معدة المجترات التـــي تنتج MT الذي يُضمَّن بعد ذلك إلى البلازمالوجين.

ويزداد تركيز MT في الشحوم المفسفرة في عضلات لحم البقر بزيادة العمر. والدراسات التـــي أجرت حتـــى الآن تشير إلى وجود علاقة خطيّة التـــي يمكن أن تكون هامة لاستعمالها في تعيين عمر لحم البقر.

الجدول 25.12: مقارنة مواد الرائحة في لحم الضأن النيء (I) والهبرة المطبوخة (II)

Compound	Amount (μg/kg)	
	I	II
4-Ethyloctanoic acid	255	217
4-Methyloctanoic acid	278	502
(E)-2-Nonenal	27	21
(E,E)-2,4-Decadienal	2.9	4.6
(E,E)-2,4-Nonadienal	1.4	3.8
(Z)-1,5-Octadien-3-one	0.8	2.1
4-Hydroxy-2,5-dimethyl -3(2H)-furanone (HD3F)	<50	9162

ولقد أدرجت المواد ذات النكهة الهامة في لحم الضأن الخام والمطهي في (الجدول 25.12). وإن الصفة المميزة هي وجود اثنين من الأحماض الدهنية المتفرعة التي توجد في اللحم الخام وتنتج رائحة لحم الضأن. ويعدّ (E)-2-nonenal وغيره من مواد ذات الرائحة الناتجة من فوق أكسدة الشحوم موجودة بكميات ليست بكثيرة في اللحم الخام. ويتشكّل HD3F فقط أثناء الطبخ.

3.9.12 معالجة النكهات Process Flavors

إن الروائح التـــي يحصل عليها من تسخين طلائع الرائحة تستعمل في تعطير الأغذية. والهدف الهام من معالجة النكهات هو إنتاج نوعيات من الروائح مشابهة لرائحة اللحم. وهذا يتم على وجه الخصوص عند تسخين سيستئين مع ريبوز،كما هو موضح (بجدول 26.12). ويعدّ الغلوكوز أقل فاعّلية وإن رامنوز يعزز تكوين HD3F.

الجدول 26.12: تكوين المواد ذات الرائحة المناسبة بتسخين السيستئين مع الريبوز، والغلوكوز أو الرامنوز

Compound	Amount (μg/kg)		
	Ribose	Glucose	Rhamnose
2-Furfurylthiol	12.1	2.8	0.8
2-Methyl-3-furanthiol	19.8	1.9	0.8
3-Mercapto-2-pentanone	59.9	13.9	7.3
4-Hydroxy-2,5-dimethyl-3(2H)-furanone (HD3F)	18.5	79.4	19,800

[a] خليط من السيستئين (3.3 ملي مول) وأحادي السكريد (10 ملي مول) مذابة في محلول دارىء (100 م؛ 0.5 مول/ل؛ pH 5.0) سخنت لحرارة 145°C لمدة 20 دقيقة.

ولأسباب اقتصادية، أجريت محاولات كثيرة لإستبدال الطلائع الفردية بمواد رخيصة، مثل حلامه البروتين hydrolysate الرخيصة نسبياً التـــي استعملت كمصدر حمض أمينـــي وطلائع هامة لروائح اللحم مثل الثيامين وفوسفات السكريات الأحادية monosaccharide التي طبقت على شكل نواتج التحلل الذاتـــي autolysates للخميرة.

ثم تضاف الدهون أو الزيوت لإنتاج مركّبات الكربونيل التـــي تساهم في إنتاج رائحة اللحم المميزة لنوع الحيوان.

4.9.12 عيوب الرائحة Aroma Defects

إذا تم تخزين اللحم المطبوخ لفترة قصيرة مثلا لمدة 48 ساعة عند 4°م تظهر عيوب الرائحة التي تصبح ملحوظة على نحو كريه خصوصاً بعد التسخين وهي تتميز بشكل طعم معدنـــي، لاذع ومتعفّن وفج. هذا العيب يسمّى أيضاً النكهة بعد التسخين warmed over flavor (WOF) وهي التي تنتج بوساطة فوق أكسدة الشحوم (قارن 1.2.6.12). والدليل لهذا العيب هو مركب هكسينال، الذي يزيد كما هو في (الجدول 27.12).

الجدول 27.12: التغيرات في تراكيز المواد ذات الرائحة الهامة عند التخزين البارد واعادة تسخين لحم البقر المشوي

المركب	التركيز (μg/kg)	
	I[a]	II[b]
Hexanal	269	2329
trans-4,5-Epoxy-(E)-2-decenal	1.5	10.7
4-Hydroxy-2,5-dimethyl-3(2H)-furanone (HD3F)	1108	665

[a] همبرغر قليت لمدة 7 دقائق.

[b] كما في 1 ثم التخزين على 4°م لمدة 48 ساعة ثم سخنت لمدة 4-5 دقيقة على 70°م حتى وصلت درجة حرارة الداخل إلى 60-65°م.

إن التغييرات الأخرى التـــي تساهم في عيوب الرائحة هي الزيادة في ايبوكسي ديكينال epoxydecenal المسؤول عن الرائحة المعدنية/المتعفّنة وهو ناتج من فوق أكسدة حامض لينولييك مثل هكسينال، (قارن 9.1.2.7.3)، وكذلك النقص في HD3F وهذا المركب الأخير يحتمل أنه ناتج عن تفاعل مجموعته الاينولية ذات OH مع جذر بيروكسي.

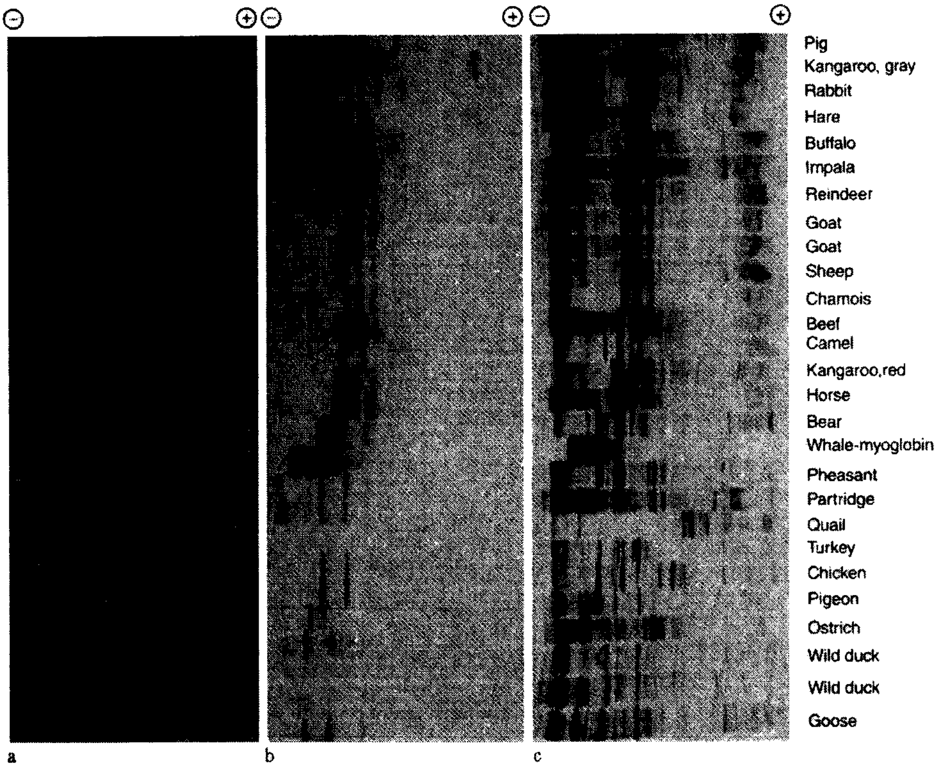
يظهر WOF في لحم الدجاج أسرع بكثير لأن محتوياته من حمض اللينوليك هي 10 مرات أكثر مما هو في لحم البقر. إلى جانب التغييرات في تركيز النكهات المدرجة في الجدول 27.12، فإن تدرك 2,4-decadienal وهو نموذجياً لفوق أكسدة الشحوم المتقدمة (قارن 9.1.2.7.3) له تأثير إضافي سلبـــي على الرائحة.

ويتم تثبيط WOF بالإضافات التـــي تربط أيونات الحديد مثل عديد الفوسفات، وفيتين، وEDTA. وبالمقارنة، فإن مانعات التأكسد غير مؤثّرة تقريباً. ولذا يفترض وجود آلية ذات مقر نوعي مكتنفة في تشكيل WOF. إنّ أيونات Fe المحرّرة في عملية الطبخ ترتبط بالشحوم الفوسفورية عن طريق ثمالة الفوسفات سالبة الشحنة، وبالتالي تنضم لثمالات الاسيل غير المشبّعة الموجودة في هذه الدهون. إن الجذور من تفاعل فنتون لأيونات الحديد ومع فوق البيروكسيدات (قارن 8.1.2.7.3) تهاجم فقط ثمالة الأسيل غير المشبعة بادئة تفاعل فوق أكسدتها وهذه الفرضية يمكن أن توضّح أيضاً الملاحظة بأن الأيونات عديدة التكافؤ multivalent مثل Ca^{+2} وAl^{+3} تمنع تكوين WOF لأنها تزيح أيونات الحديد من الفوسفولبيدات.

10.12 تحليل اللحم Meat Analysis

1.10.12 اللحم Meat

إن تحديد نوع الحيوان، ومنشأ اللحم، وتفريق بين اللحم الطازج من اللحم الذي حفظ مجمّداً وبعد إزالة بالتجميد، والسيطرة على الأدوية البيطرية ذات أهمية كبيرة. تتضمّن الأدوية المضادات الحيوية (مثل بنسلين، ستربتوميزين، تتراسايلكن، ... إلخ). التي تستعمل لمعالجة ماشية الألبان المصابة بالتهاب الضرع، ومواد كيمياوية أخرى، تشمل ثنائي اثيل ستلبسترول، التي تستعمل في الماشية لزيادة كفاءة تحويل الغذاء إلى اللحم.



الشكل 38.12: فصل بروتينات الهيولى العضلية من مختلف الحيوانات ذوات الدم الحار (الثدييات والطيور) باستعمال الرحلان البؤري متساوي التوتر على المواد الهلامية بولكرلميد (PAGIF، PAGplate، تتراوح درجة pH 9.5-3.5). (وفقاً *Kaiser*، 1988). **a** الميوغلوبين (والهيموغلوبين) مناطق دون صبغ؛ **b** الميوغلوبين ومناطق الهيموغلوبين بعد معالجتها بـ o-dianisidine/H_2O_2؛ **c** بروتين المناطق بعد صبغها بأزرق الكوميسي اللامع.

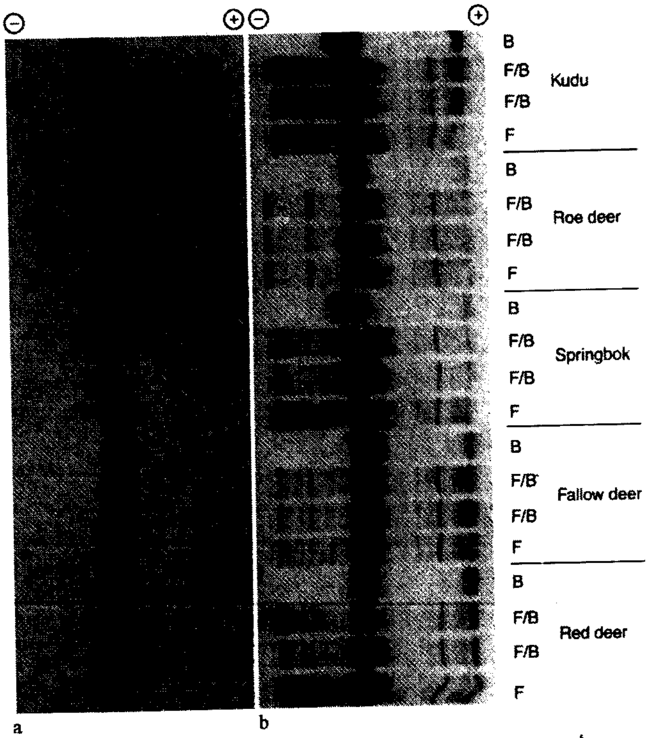
1.1.10.12 الأصل الحيوانــي Animal Origin

يمكن تحديد أصل اللحم الحيوانــي بطرق المناعة الكيميائية والرحلان الكهربائي وكذلك بطريقة PCR الموصوفة في 2.2.4.6.2، وسيناقش هنا تحليل البروتين بالرحلان الكهربائي، وإن الأصل الجنسي لعينات اللحم له أهمية أيضاً كما هو مناقش هنا للحم البقر.

1.1.1.10.12 الرحلان الكهربائي Electrophoresis

تستعمل هذه الطريقة لتعيين الأصل الحيوانــي أو النباتــي للغذاء، وقد أثبت الرحلان الكهربائي أهميته عندما يكشف مخطط رحلانــي لمستخلصات البروتين مناطق أو شرائط للبروتينات تكون مميزة لمصدر البروتين. هكذا، فإنه في تحليل اللحم مثلاً تسمح هذه الطريقة بالتفريق بين أكثر من 40 نوعاً من اللحم الحيوانــي، مثل لحم البقر، والخنــزير، والحصان، والجاموس، والخراف، طيور الصيد والدواجن (الشكل 38.12).

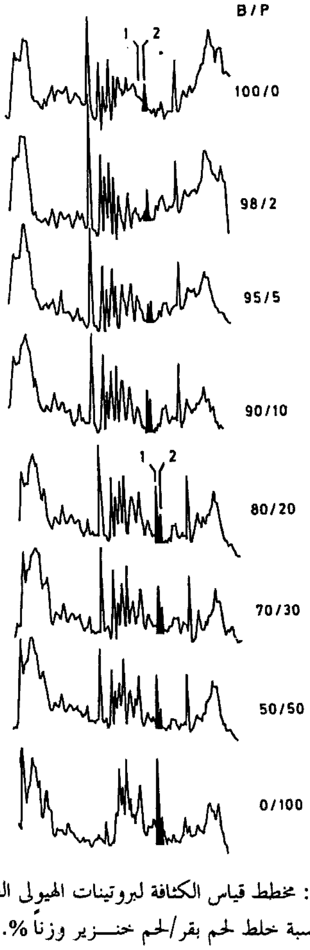
يتم استخلاص بروتين الهيولى العضلية بالماء لإجراء هذا التحليل. ويتم الفصل بالرحلان الكهربائي بالدرجة الأولى على هلام بولي اكريلاميد، وكان يستعمل النشا وهلام agarose بدلاً منه سابقاً. وإن التطبيق المدروج في pH (وتسمى هذه الطريقة الرحلان البؤري متساوي التوتر) يعطي طرازاً جيداً للبروتينات. وقد تحققت المهمة الأولى مباشرة بعد التفريق بالرحلان الكهربائي على أساس منطقتــي ميوغلوبين أحمر (الشكل a38.12) إن نسبة شدة هذه المناطق التــي تمثل ميتميوغلوبين وميوغلوبين المؤكسج تتغير مع مدة تخزين اللحم أو المستخلص وهي ليست ذات أهمية للتقويم. ويمكن تكثيف منطقتــي ميوغلوبين وهيموغلوبين بمعالجتها بمادة اورثوداي انيسيدين/H_2O_2 (الشكل b38.12) ثم الصبغ لاحقاً بصبغة أزرق الكوميسي اللامع التــي تُظهر جميع البروتينات (الشكل c38.12).



الشكل 39.12: الأنواع الحيوانية ذات أنماط الميوغلوبين نفسه. فصل بوساطة الرحلان البؤري متساوي التوتر لبروتينات العضلات الذوابة في الماء [F]، والدم [B]، وخليط من كل من [F/B] (انظر الشكل 38.12، بحسب *Kaissar*، 1988). **a** ومناطق الميوغلوبين والهيموغلوبين بعد المعاملة بـــ o-dianisidine/H_2O_2؛ **b** مناطق بروتين بعد صبغها بأزرق الكوميسي اللامع.

يمكن أن تُميز بعض الأنواع الحيوانية عن طريق شريط الميوغلوبين (مثل لحم البقر، والجاموس، ولحم الخنـــزير، والحصان، والكنغر الأحمر والرمادي) وغيرها مما يتم تعيينها في مجموعات. ويتم استعرافها باستعمال مخطط الرحلان الكهربائي المصبوغ بأزرق الكوميسي اللامع (الشكل 39.12). ويعدّ التمييز بين عائلة Cervidae (أيّل) وعائلة Bovidae (الحيوانات ذات القرّن) صعب جداً، باستثناء الفصيلة البقرية Bovinae (الماشية)، كما في الظبـــي الأيّل، وظبـــي المراحة، الأيّل، الرنّة، الكَوْد[1]، القَوْقَز[2] وبقر الوحش[3]، والغنم، والماعز، والشمواة[4]. هنا يمكن أن يستعمل الهيموغلوبين إذا كان اللحم يحتوي مكوّنات دمّ كافية، كما في حالة طيور الصيد game، أو إذا كان الدمّ متوفراً بصورة منفصلة (الشكل a39.12).

إنّ التحاليل المذكورة أعلاه محددة باللحم النيء لحدوث التمسخ في اللحم المعالج بالحرارة، ويزيد التمسخ بزيادة الحرارة والوقت ويجعل الاستعراف بطرق المناعة الكيميائية والرحلان الكهربائي أكثر صعوبة. وبما أن الـــ DNA أكثر ثباتاً للحرارة من البروتين فتعدّ طريقة PCR بديلاً واعداً في هذه الحالات (قارن 2.2.4.6.2).



الشكل 40.12: خليط لحم البقر ولحم الخنـــزير: مخطط قياس الكثافة لبروتينات الهيولى العضلية المفصول بوساطة PG1F وصحيفة PAG. مدى pH: 3.5-9.5 B/P نسبة خلط لحم بقر/لحم خنـــزير وزناً %. (بحسب *Kaisar*، 1980b)

---

[1] الكَوْدُ: بقرة وحشية إفريقية. (المدقق العلمي)

[2] القَوْقَزُ: ظبي جنوب إفريقي رشيق القفز. (المدقق العلمي)

[3] بقر الوحش: حيوان إفريقي من الظباء له قرون محنية وقاسية. (المدقق العلمي)

[4] الشمواة: حيوان مجتر من الظباء. (المدقق العلمي)

يمكن تقدير نسبة نوع واحد من اللحم في الخليط من شدات مناطق الدليل في مخطط الرحلان الكهربائي، وهذا موضح في الشكل 40.12 الذي يستعمل خليطاً من لحم البقر والخنـــزير المفروم.

2.1.1.10.12 الأصل الجنسي للحم البقر Sexual Origin of Beef

يمكن أن يحدد الأصل الجنسي للحم البقر بتحليل الهورمونات السترويديه steroid hormones حيث أن تراكيز هذه المركّبات الفردية تتفاوت كثيراً، لذا تستعمل النسبة بين البروجسترون والبرغنينولون التـــي يُحصل عليها من تحليل GC/MS. وهذه القيمة تساوي في المتوسط 0.5 للثيران و7.9 للعجول.

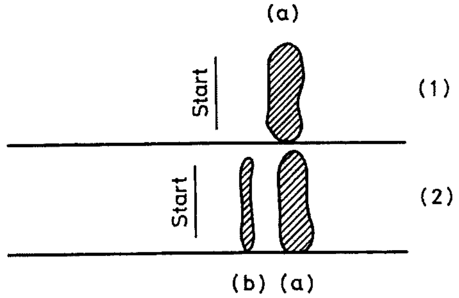
2.1.10.12 التفريق بين اللحم الطازج واللحم المجمّد Differemtiation of Fresh and Frozen Meat

إن أنماط النظير الإنزيمي في عضيات الخلية organelles، مثل المتقدرات والصغرورات، تختلف في أغلب الأحيان عن تلك التي في الهيولى. وعندما يتم تخرب أغشية العضيات سواء بالعمليات الكيميائية أو الفيزيائية يحدث مزج لنظير الإنزيم في الهيولى.

وقد لوحظ هذا الضرر الغشائي في حالة التجميد وإزالة التجميد، على سبيل المثال، في نسيج العضلات الذي يوجد فيه النظير الإنزيمي الناقل لزمرة أمين الغلوتامات والاوكسالات (GOT) مرتبطاً بأغشية المتقدرات والذي يتحرر جزئياً ويوجد في الهيولى العضلية. وبالتالي فإن المعصور من اللحم الطازج غير المجمد واللحم المزال تجميده يحتوي هذه الإنزيمات وأيضاً يحتوي النظائر الإنزيمية المشتقة من المتقدرات. ويمكن فصل النظائر الإنزيمية لـــ GOT باستعمال الرحلان الكهربائي (الشكل 41.12) ويمكن تطبيق هذه الإجراءات على الأسماك.

ويعدّ الإنزيم β-hydroxyacyl-CoA-dehydrogenase (HADH, EC 1.1.1.35) مناسباً أيضاً للكشف عن اللحم أو السمك المجمّد. فإن هذا الإنزيم يحفّز التفاعل الموضح بالمعادله 29.12 أثناء أكسدة الأحماض الدهنية. حيث أن هذا الإنزيم مرتبط بالغشاء الداخلي للمتقدرات ويحرر في عملية التجميد/وإزالة التجميد. ويمكن قياس نشاطه في العصير باستعمال acetoacetyl CoA أو الركازة الاصطناعية N-acetylacetoacetylcysteamine.

$$\begin{aligned} &3-\text{Oxoacyl}-\text{CoA}+\text{NaDH}+\text{H}^+ \rightarrow \\ &(\text{S})-3-\text{Hydroxyacyl}-\text{CoA}+\text{NAD}^+ \end{aligned} \quad (29.12)$$



الشكل 42.12: التفريق بين الكبد الطازج (1) من كبد مجمد وأخرى مزال تجميدها (2) بوساطة التفريق بالرحلان الكهربائي لناقل أمين غلوتامات – اوكسال استيت (a) GOT الهيولى العضلية (b) GOT المتقدرات (بحسب *Hamm* و*Mašić*، 1975)

3.1.10.12 الأصبغة Pigments

يجري تحليل الأصبغة لتقويم طزاجة اللحم، حيث تم تعيين الأصبغة الفردية، مثل الميوغلوبين (أرجوانـــي أحمر)، الميوغلوبين المؤكسج (أحمر) والميميوغلوبين metmyoglobin (أسمر).

4.1.10.12 المعالجة بمستحضرات إنزيمات البروتينز Treatmant with Proteinase Preparations

إن حقن إنزيم بروتيناز في العضلات أو في أوعية الدم يُدرِّك البروتينات البنيوية ومن ثم يمكن استعمال الإنزيمات المحللة للبروتينات لتطرية اللحم. وهذه الإنزيمات هي ذات منشأ نباتي أو ميكروبي تستعمل في صناعة اللحوم والدواجن بينما يستعمل بعضها كمطريات للحوم في البيوت. إن التعيين التحليلي للبروتينازات ينطوي على قليل من الصعوبة.

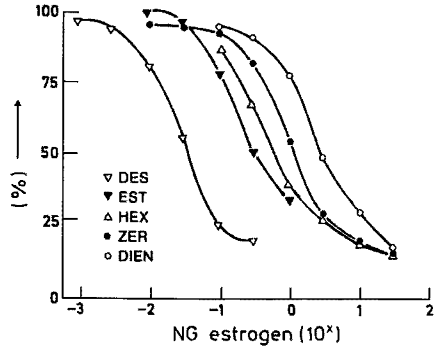
يمكن أن تستند التحاليل الممكنة على استخدام الرحلان الكهربائي باستخدام قرص هلامي لمستخلص اللحم والذي يحضر في وجود اليوريا وSDS. وتزداد كثافة لون شريط شدف الكولاجين منخفضة الوزن الجزيئي وضوحاً في اللحم المعامل بإنزيم البروتيناز.

5.1.10.12 الستيرويدات الابتنائية Anabolic steroids

توجد هذه المركّبات الابتنائية في العلف الحيواني كمادة مضافة لزيادة نمو النسيج العضلي ونتيجة لأخطارها الكامنة على الصحة، فقد حظرت العديد من البلدان استخدام البعض من هذه المركّبات. ويمكن الكشف عنها باستعمال اختبار رحم الفأر mouse uterus test أو باستخدام المقايسة المناعية الإشعاعية radioimmunoassay. حيث أن العديد من المستقبلات البروتينية الخاصّة التي لها القدرة على الارتباط بقوة إلى الاستروجين تم عزلها من رحم الأرنب أو الماشية. ويوجد معقد الهرمون-المستقبل في حالة توازن كيميائي مع مكوّناته:

المستقبل + استروجين ↔ معقد مستقبل استروجين (30.12)

إن الاستروجين غير الموسوم المرتبط إلى المستقبل في عينة الاختيار يزاح كلية بإضافة 17-β-استرادايول الموسوم بالتريتوم من أجل المقايسة المناعية الإشعاعية. وللوصول إلى حالة الاتزان تحضن كمية مناسبة من المستقبل البروتيني مع كمية ثابتة من الاستروجين الموسوم مع عينة الاختبار. وسوف تتناقص كمية معقد مستقبل استرادايول المشع ^3H بوجود الاستروجين المنافس من مستخلص اللحم. وإن ألفة الربط لمستقبل الاستروجين تعتمد على نمط الاستروجين الموجود (الشكل 42.12) وعليه فإن حدود الكشف تختلف وتتراوح بين 0.3 إلى 50 ppb (مليغرام في الطن المتري).



الشكل 42.12: الألفة النسبية لارتباط مركب استروجين إلى مستقبل استروجين حصل على 50% ارتباط من: 0.034 ng من ثنائي ستلبسترول (DES) و0.33 ng مع 17-β-ايسترادايول (EST)، 0.6 ng هكس ايسترول (HEX)، 1.2 ng زرانول (ZER)، 2.9 ng ثنائي اينسترول (DIEN).
(بحسب *Ingerowski* and *Stan*، 1978).

ويمكن أن تفصل هذه المركبات الابتنائية بوساطة الفصل الاستشرابـــي الغازي السائل gas-liquid chromatography بعد اشتقاق derivatization المجموعات الوظيفية القطبية، واستعرافها باستعمال مقياس الطيف الكتلوي mass spectrometry . إن هذه الطريقة تسمح بتعيين المكونات التـــي ليس لها أو لها مكونات استروجينيه ضعيفه ولكن في الماضي عانت هذه الطريقة من الفقد الكبير في تحضير العيّنة وكذلك فهي لا تستطيع أن تتنافس مع المقايسة المناعية الإشعاعية في الحسّاسية sensitivity. ولكن في هذه الأثناء أمكن إزالة عيوب هذه الطريقة.

6.1.10.12 المضادات الحيوية Antibiotics

تستعمل المضادات الحيوية كجزء من المداواة لعلاج أمراض الحيوانات، وأحياناً في التراكيز المنخفضة، كمكون للعلف الحيوانـــي لزيادة الانتفاع من الغذاء ولتعجيل النمو الحيوانـــي. ويتم الكشف عن المضادات الحيوية عادة بمنع نمو البكتيريا اختبار مثبط inhibitor test. وتعدّ بكتريا العصوية الرقيقة ذرية *B.subtilis* BGA أحد كائنات الاختبار الحية الموصّى باستعمالها.

لابد من استعمال الطرق الكيميائية لتميّز وقياس المضادات الحيوية والمستحضرات البيطرية الأخرى. ويعدّ الفصل الكروماتوجرافي المقترن بمطياف الكتلة الطريقة الرئيسية المستخدمه لذلك. ويمكن تعيين التتراسيكلين وهو أحد المضادات الحيويه الشائعة بسهولة نسبية باستعمال مقياس التألق لمستخلصات fluorometric اللحم النقية والمحضرة بشكل مناسب.

2.10.12 اللحم المصنّع Processed Meats

إن تحليل اللحم المصنع يرتبط بتأكيد صحة تركيبه إلى جانب نوع الحيوان والتحكم بالمضافات. ويكون هنا الاهتمام بمحتوى الماء الخارجي المضاف والسكريات المحتوية مثخنات القوام thickener والمواد الرابطة والمضافات غير البروتينة والدهن. وبالإضافة إلى ذلك، فإن تعيين النيتريت والنترات و نيتروزامين، ولتحسين اللون الوردي الأحمر للحم المصنّع، يحتل حامض أسكوربيك أهمية في منتجات اللحم المعالجة بالتخليل. وتشمل المشاكل التحليلية الأخرى الكشف عن الفوسفات المكثّفة، وحامض الستريك وغلوكون دلتا لاكتون glucono-δ-lactone، وكذلك الكشف عن المركّبات العطرية عديدة الحلقات polycyclic في اللحوم المدخّنة والذيفانات الفطرية وmycotoxins في المنتجات المرغوب أو غير المرغوب فيها نمو الفطريات molds وعلى مركّبات الكلور في التوابل.

1.2.10.12 المكونات الرئيسية Main Ingredients

إن النظرة الأولى إلى تركيب اللحم المصنّع فيما إذا كان يحتوي زيادة من الدهن أو الكربوهيدرات، التي تقلل محتوى البروتين وبالتالي تقلل من قيمة اللحم المصنّع يحصل عليها بالتحليل التقريبي للمكونات الرئيسية للمنتج مثل: الرطوبة، والبروتين الخام، والدهن ومحتوى الرماد. فإذا بلغ مجموعها أقل من 100 ± 0.5% من وزن العيّنة، إذاً يجب التحقق من إضافة مواد رابطة كربوهيدراتية. ويجب التحقق من النتائج الإيجابية أكثر، بما أن تضمين الكبد للحم المصنع يمكن أن يزود بالغلوكوجين وعليه فإن ذلك يستلزم تحليلاً شاملاً للكربوهيدرات.

2.2.10.12 الماء المضاف Added Water

يتعلق محتوى الرطوبة بمحتوى البروتين وهو ثابت نسبياً. وتعتمد طريقة *Feder* لتحليل الماء المضاف إلى اللحم المقطّع أو المفروم أو إلى نمط مستحلب السجق تستند على هذه النتائج. وهذه الطريقة تستعمل المعادلة التجريبية:

الماء المضاف (%) = الرطوبة (%)

$$- \text{البروتين } (\%) \times F \qquad (31.12)$$

F للحم البقر ولحم الخنـــزير = 4.0؛

F لأفخاذ الدواجن = 3.9 وصدور الدواجن = 3.6

هذه الطريقة غير المباشرة لتقويم الكمية المضافة من الماء تعرضت للنقد مراراً وتكراراً. بالرغم من هذا، لم تطور حتـــى الآن طريقة أفضل منها. بالرغم من ذلك، فإن محتوى الماء المحسوب لا يستعمل أبداً بمفرده في تقويم منتج اللحم. إذ يضاف إلى ذلك بيانات هامّة أخرى مثل محتوى بروتين العضلات ونسبة الدهن إلى البروتين.

3.2.10.12 اللحم الطري (الهبرة) الخالي من النسيج الضام Lean Meat Free of Connective Tissue

يُعبّر عن قياس جودة اللحم بكمية اللحم الأحمر (الهبرة) الخالي من الأنسجة الضامة التي تتوافق مع بروتين اللحم الخالي من بروتين الأنسجة الضامة (MPDCP) وللحصول على هذه القيمة، تحلل عينة اللحم لمعرفة بروتينات الأنسجة الضامة (CP) والبروتين المضاف الخارجي (EP) والنتروجين غير البروتينـــي (NPN)، مثل الغلوتامات، والبيورين ومشتقات البريميدين واليوريا. تخصم هذه القيم عندها، من قيمة البروتين الكلي (TP):

$$MPDPC = TP - (CP + EP + NPN) \qquad (32.12)$$

وتوجد طريقة أخرى تلك التي ما زالت تحت التجريب وهي تستند إلى المعالجة الصارمة لعيّنة اللحم بالتسخين إلى 130°م عند pH 9. وتحت هذه الشروط، تذوب البروتينات الخارجية والكولاجين وبروتينات بلازما الدم، بينما يحسب البروتين المتبقي على أنه MPDCP باستعمال عامل ثابت.

1.3.2.10.12 بروتين النسيج الضام Connective Tissue Protein

يعدّ الحمض الأمينـــي 4-هيدروكسي برولين مركباً واصماً marker للنسيج الضام، حيث يوجد فقط في بروتين النسيج الضام. ويتم تعيين كمية 4-هيدروكسي برولين في حلامة حامضية للعيّنة أو البروتين المعزول باستعمال محلّل الحموض الأمينية، أو تكوين لون باستعمال تفاعل لونـــي معيّن. والأخير، هو المقبول على نحو واسع عملياً، وهو طريقة قياس ضوئية photometric مباشرة تعتمد على أكسدة هيدروكسي برولين في محلول قلوي بوساطة ماء الأكسجين H_2O_2 أو N-كلورو -p-تولوين سلفوناميد (كلورامين T). وتعطي الأكسدة مشتق pyrrole، الذي يتم تكثيفه مع p-ثنائي متيل امينو بنـــزالدهيد لتشكيل صبغة حمراء. ويتم حساب محتوى النسيج الضام للحم بضرب قيمة هيدروكسي برولين بالعامل 8، التي توافق معدل من 12.4% محتوى hydroxyproline في النسيج الضام.

2.3.2.10.12 البروتين المضاف Added Protein

لكي نحسّن من قدرة اللحم المصنّع على الاحتفاظ بالماء، فإن المنتج يمكن أن يحتوي الحليب، أو بروتين الصويا أو البيض. ويمكن الكشف عن هذه البروتينات أما بالطرق المناعية الكيميائية immunochemically مثل طريقة مقايسة الممتز المناعي المرتبط ELISA (قارن 3.6.2) ذات الحساسية العالية أو بتقنية PCR (قارن 2.4.6.2) الحسّاسة لدرجة أكبر والمناسبة لتحضيرات اللحم الساخنة. إنّ إضافة بروتينات أخرى عادة محددة: بالقانون لأن التقويم الكمّي لها مطلوب، وهو صعب جداً.

4.2.10.12 النتروزامينات Nitrosamines

لا يكون السؤال فقط عن ارتفاع محتوى النيتريت والنترات في اللحم المعالج بالتخليل، ولكن أيضاً فيما إذا تكونت النتروزامينات ومدى وجودها في اللحم (قارن 8.9).

و توجد النتروزامينات عموماً في تراكيز قليلة جداً وحيث إن بعض هذه المركّبات يمثل خطراً عظيماً على الصحة، لذلك يجب أن تكون قابلة للكشف بتركيز أقل من 0.1 جزء في المليون في الغذاء المعد للإستهلاك البشري. وتتوفر نفس الإجراءات للكشف عن النتروزامينات الطيارة التـــي وصفت في وقت سابق عندما تناولنا تحليل مواد الرائحة. (قارن 2.5). وعلى أية حال، يجب أن يؤخذ في الاعتبار وجود احتياطات وقائية أثناء خطوة الفصل، حيث أن فصل النتروزامينات يجب أن لا يحدث عند pH منخفض لأن الوسط الحامضي في وجود بقايا نيتريت اللحم يعزز أكثر تخليق synthesis *de novo* النتروزامينات. وبما أن الجزء المفصول من المركبات الطيارة المتعادلة التي تحتوي النتروزامينات لها تركيب معقّد جداً فإن الاستعراف المعتمد على بيانات الاحتفاظ الاستشراب الغازي غير ممكنة لذلك يحتاج إلى بيانات طيف الكتلة لتحقيق البنية الكيميائية.

11.12 المراجـــع

Bailey, A. J. (Ed.): Recent advances in the chemistry of meat. The Royal Society of Chemistry, Burlington House: London. 1984

Bailey, A. J.: The Chemistry of Collagen Cross-links and their role in meat texture. Proc. 42nd, Annual Reciprocal Meat Conf., 127 (1989) publ. 1990

Bekhit, A.E.D., Faustman, C.: Metmyoglobin reducing activity. Review. Meat Science *71*, 407 (2005)

Belloque, J., Garcia, M.C., Torre, M., Marina, M.L.: Analysis of soybean proteins in meat products: A review. Crit. Rev. Food Sci. Nutri. *42*, 507 (2002)

Bornstein, P., Sage, H.: Structurally distinct collagen types. Annu. Rev. Biochem. *49*, 957 (1980)

Brander, J., Eyring, G., Richter, B.: Würzen. In: Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. edn., vol. 24, p. 507, Verlag Chemie: Weinheim. 1983

Cerny, C., Grosch, W.: Quantification of character-impact odour compounds of roasted beef. Z. Lebensm. Unters. Forsch. *196*, 417 (1993)

Drumm, T.D., Spanier, A.M.: Changes in the content of lipid autoxidation and sulfur-containing compounds in cooked beef during storage. J. Agric. Food Chem. *39*, 336 (1991)

Elkhalifa, E.A., Marriott, N.G., Grayson, R.L., Graham, P.P., Perkins, S.K.: Ultrastructural and textural properties of restructured beef treated with a bacterial culture and splenic pulp. Food Microstructure 7, 137 (1988)

Gault, N. F. S.: Structural aspects of raw meat. In: The chemistry of muscle-based foods (Eds.: D.E. Johnston, M.K. Knight, D.A. Ledward) Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1992, pp. 79

Geesink, G.H., Kuchay, S. Chrishti, A.H., Koohmaraie, M.: μ-Calpain is essential for postmortem proteolysis of muscle proteins. J. Anim. Sci. *84*, 2834 (2006)

Giddings, G.G.: The basis of color in muscle foods. Crit. Rev. Food Sci. Nutr. *9*, 81 (1977)

Graf, E., Panter, S.S.: Inhibition of WOF development by polyvalent cations. J. Food Sci. *56*, 1055 (1991)

Grundhöfer, F.: Fleisch und Erzeugnisse aus Fleisch. In: Taschenbuch für Lebensmittelchemiker und -technologen, Band 1 (Ed.: W. Frede) Springer-Verlag, Berlin, 1991, pp. 249

Guth, H., Grosch, W.: Dependence of the 12-methyltridecanal concentration in beef on the age of the animal. Z. Lebensm. Unters. Forsch. *201*, 25 (1995)

Gutschmidt, J.: The storage life of frozen chicken with regard to the temperature in the cold chain. Lebensm. Wiss. Technol. 7, 139 (1974)

Hamm, R.: Kolloidchemie des Fleisches. Verlag Paul Parey: Berlin. 1972

Hamm, R., Masic, D.: Routinemethode zur Unterscheidung zwischen frischer Leber und aufgetauter Gefrierleber. Fleischwirtschaft *55*, 242 (1975)

Hawkes, R.: Identification of Concanavalin A-binding proteins after sodium dodecyl sulfate-gelelectrophoresis and protein blotting. Anal. Biochem. *123*, 143 (1982)

Herrera-Mendez, C.H., Becila, S., Boudjellal, A. Quali, A.: Meat aging: Reconsideration of the current concept. Trends Food Sci. Technol. *17*, 394 (2006)

Herrmann, Ch., Thoma, H., Kotter, L.: Zur direkten Bestimmung von Muskeleiweiß in Fleischerzeugnissen. Fleischwirtschaft *56*, 87 (1976)

Müller, W.-D.: Erhitzen und Räuchern von Kochwurst und Kochpökelware. Fleischwirtschaft *69*, 308 (1989)
Pearson, A.M., Young, R.B.: Muscle and meat biochemistry. Academic Press: San Diego, CA. 1989
Piasecki, A., Ruge, A., Marquardt, H.: Malignant transformation of mouse M2-fibroblasts by glycerol chlorohydrines contained in protein hydrolysates and commercial food. Arzneim.-Forsch./Drug. Res. *40*, 1054 (1990)
Potthast, K., Hamm, R.: Biochemie des DFD-Fleisches. Fleischwirtschaft *56*, 978 (1976)
Price, J.F., Schweigert, B. S. (Eds.): The science of meat and meat products. 2nd edn., W. H. Freeman: San Francisco, 1971
Ruiz-Capillas, C., Jimenez-Colmenero, F.: Biogenic amines in meat and meat products. Crit. Rev. Food Sci. Nutr. *44*, 489 (2004)
Sargent, J. A.: The application of cold stage scanning electron microscopy to food research. Food Microstructure *7*, 123 (1988)
Scanlan, R.A.: N-Nitrosamines in foods. Crit. Rev. Food Technol. *5*, 357 (1974)
Schlichtherle-Cerny, H., Grosch, W.: Evaluation of taste compounds of stewed beef juice. Z. Lebensm. Unters. Forsch. A *207*, 369 (1998)
Schormüller, J. (Ed.): Handbuch der Lebensmittelchemie. Vol. I, Springer-Verlag: Berlin. 1965
Schultz, H.W., Anglemier, A.F. (Eds.): Proteins and their reactions. AVI Publ. Co.: Westport, Conn. 1964
Schwägele, F.: Struktur und Funktion des Muskels. Fleischwirtschaft *84*, 168 (2004).
Shahidi, F.: Flavor of meat and meat products. Blackie Academic & Professional, London, 1994
Silhankova, L., Smid, F., Cerna, M., Davidek, J., Velisek, J.: Mutagenicity of glycerol chlorohydrines and of their esters with higher fatty acids present in protein hydrolysates. Mutation Research *103*, 77 (1982)
Steinhart, H.: Chemische Kriterien zur Beurteilung der Fleischqualität. Lebensmittelchemie *46*, 61 (1992)
Thanh, V.H., Shibasaki, K.: Major proteins of soybean seeds. A straightforward fractionation and their characterization. J. Agric. Food Chem. *24*, 1117 (1976)
Tòth, L.: Chemie der Räucherung. Verlag Chemie: Weinheim, 1982
Traub, W., Piez, K. A.: The chemistry and structure of collagen. Adv. Protein Chem. *25*, 243 (1971)
Van Rillaer, W., Beernaert, H.: Determination of residual 1,3-dichloro-2-propanol in protein hydrolysates by capillary gas chromatography. Z. Lebensm. Unters. Forsch. *188*, 343 (1989)
Velisek, J., Davidek, J., Davidek, T., Hamburg, A.: 3-Chloro-1,2-propanediol derived amino alcohol in protein hydrolysates. J. Food Sci. *56*, 136 (1991)
Velisek, J., Davidek, J., Kubelka, V, Janisek, G., Svobodava, Z., Simicova, Z.: New chlorine-containing organic compounds in protein hydrolysates. J. Agric. Food Chem. *28*, 1142 (1980)
Velisek, J., Davidek, J., Kubelka, V.: Formation of $\Delta^{3.5}$-diene and 3-chloro Δ^{5}-ene analogues of sterols in protein hydrolysates. J. Agric. Food Chem. *34*, 660 (1986)
Warendorf, T., Belitz, H.-D.: Zum Geschmack von Fleischbrühe. 2. Sensorische Analyse der In-
Hornung, H.H.: Schlachtvieh. In: Lebensmitteltechnologie (Ed.: R. Heiss) Springer-Verlag, Berlin, 1988, pp. 46
Honikel, K.O.: Vom Fleisch zum Produkt. Fleischwirtschaft *84*, 228 (2004)
Igene, J. O., Yamauchi, K., Pearson, A. M., Gray, J. I., Aust, S.D.: Mechanisms by which nitrite inhibits the development of warmed-over flavour (WOF) in cured meat. Food Chem. *18*, 1 (1985)
Ingerowski, G.H., Stan, H.-J.: Nachweis von Östrogen-Rückständen in Fleisch mit Hilfe des cytoplasmatischen Östrogenrezeptors aus Rinderuterus. Dtsch. Lebensm. Rundsch. *74*, 1 (1978)
Johnston, D.E., Knight, M.K., Ledward, D.A.: The chemistry of muscle-based foods. Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1992
Kaiser, K.-P., Matheis G., Kmita-Dürrmann, Ch., Belitz, H.-D.: Identifizierung der Tierart bei Fleisch, Fisch und abgeleiteten Produkten durch Proteindifferenzierung mit elektrophoretischen Methoden. I. Rohes Fleisch und roher Fisch. Z. Lebensm. Unters. Forsch. *170*, 334 (1980 a)
Kaiser, K.-P., Matheis G., Kmita-Dürrmann, Ch., Belitz, H.-D.: Proteindifferenzierung mit elektrophoretischen Methoden bei Fleisch, Fisch und abgeleiteten Produkten. II. Qualitative and quantitative Analyse roher binärer Fleischmischungen durch isoelektrische Fokussierung in Polyacrylamidgel. Z. Lebensm. Unters. Forsch. *171*, 415 (1980b)
Karlson, P.: Kurzes Lehrbuch der Biochemie. 10. edn., Georg Thieme Verlag: Stuttgart. 1977
Kerler, J., Grosch, W.: Odorants contributing to warmed-over flavor (WOF) of refrigerated cooked beef. J. Food. Sci. *61*, 1271 (1996)
Kerscher, R., Grosch, W.: Comparison of the aromas of cooked beef, pork and chicken. In: Frontiers of Flavour Science (eds.: P. Schieberle, K.-H. Engel) Deutsche Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie, Garching, 2000, pp. 17
Kerscher, R., Nürnberg, K., Voigt, J., Schieberle, P., Grosch, W.: Occurrence of 12-methyltridecanal in microorganisms and physiological samples isolated from beef. J. Agric. Food Chem. *48*, 2387 (2000)
Ladikos, D., Lougovois, V.: Lipid oxidation in muscle foods: a review. Food Chem. *35*, 295 (1990)
Lawrie, R. A.: The conversion of muscle to meat. In: Recent advances in food science (Eds.: Hawthorn, J., Leitch, J.M.), Vol. I, p. 68, Butterworth: London. 1962
Lawrie, R.A.: Meat science, 4th edn., Pergamon Press: Oxford. 1985
Ledward, D. A.: A note on the nature of the haematin pigments present in freeze dried and cooked beef. Meat Sci. *21*, 231 (1987)
Lehninger, A. L.: Biochemie. 2nd edn., Verlag Chemie: Weinheim. 1977
Manley, C.H., Ahmedi, S.: The development of process flavors. Trends Food Sci. Technol. *6*, 46 (1995)
Mottram, D.S.: Some observations on the role of lipids in meat flavour. In: Sensory quality in foods and beverages (Eds.: Williams. A.A., Atkin, R.K.), p. 394, Ellis Horwood Ltd.: Chichester. 1983
Müller, W.-D.: Fleischverarbeitung. In: Taschenbuch für Lebensmittelchemiker und -technologen, Band 2 (Ed.: D. Osteroth) Springer-Verlag, Berlin, 1991, pp. 387

lagsgesellschaft: Weinheim. 1985
Wittmann, R.: Chlorpropandiole in Lebensmitteln. Lebensmittelchemie *45*, 89 (1991)
Wykle, B., Gillett, T.A., Addis, P.B.: Myoglobin heterogeneity in pigs with PSE and normal muscle by an improved isoelectric focusing technique. J. Animal. Sci. *47*, 1260 (1978)
haltsstoffe und Imitation einer Brühe. Z. Lebensm. Unters. Forsch. *195*, 209 (1992)
Weenen, H., Kerler, J., van der Ven, J. G. M.: The Maillard reaction in flavour formation. In: Flavours and fragrances (Ed. K. A. Swift) The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1997, pp. 153
Wittkowski, R.: Phenole im Räucherrauch. VCH Ver-

13. الأسماك، الحيتان، القشريات والرخويات

Fish, Whales, Crustaceans, Mollusks

1.13 الأسماك Fish

1.1.13 مقدمة Foreword

تلعب الأسماك ومنتجاتها دوراً هاماً في تغذية الإنسان كمصدر ثمين وحيوي للبروتينات والدهون والفيتامينات الذوابة فى الدهن. ويمكن أن يصنّف السمك بطرق مختلفة طبقاً لــ:

- البيئة التـي يعيش فيها السمك: سمك البحر (الرنكة، القدّ، البلوق) وسمك الماء العذب (الكراكي، شبوط، السلمون المرقط)، أو التـي تعيش في كلتا البيئتين، مثل: أنقليس وسلمون. ويمكن أن يقسّم سمك بحر إلى أسماك القاع groundfish وأسماك اوقيانوسي.
- شكل الجسم: مستدير (قدّ، بلوق) أو مفلطح (سمك البلايس أو سمك ترس أو سمك موسى).

وينتشر صيد السمك التجاري في البحار المفتوحة، والمناطق الساحلية ومناطق المياه العذبة. إن إعادة بناء مخزون منظم بوساطة برامج الحماية والمفاقس يلعب دوراً هاماً في إدارة مصادر السمك فى الماء المالح والعذب.

الجدول 1.13: الأسماك والقشريات والرخويات (صيد 2001)

القارة	1000طن	الدولة	1000طن
العالم	129,943	الصين	44,063
أفريقيا	7292	بيرو	7996
أمريكا (شمال، وسط)	8885	الهند	5965
أمريكا (جنوب)	15,817	اليابان	5521
آسيا	78,763	الولايات المتحدة الأمريكية	4505
أوروبا	17,875	اندونيسيا	5068
أوقيانوسيا	1163	تشيلي	4363
		روسيا الفدرالية	3718
		تايلاند	3606
		النرويج	3199
		فلبين	2380
		كوريا	2282
		فيتنام	2010
		ايسلندا	1985
		Σ(%)[a]	75

[a] إنتاج العالم = 100%

ازدادت صناعة صيد السمك زيادة كبيرة من حيث الكميات أثناء هذا القرن. ففي سنة 1900 وصلت كمية الصيد تقريباً إلى 4 مليون طن، بينما زادت إلى 129 مليون طن بحلول عام 2001. ويدرج (الجدول 1.13) معدل الصيد بالطن فى البلدان الرائدة في صيد السمك. وهو يتضمّن منتجات الأسماك الصدفيّة (المحار)، مثل منتجات الكركند وسرطانات البحر والقشريات crustaceans مثل السرطان "سلطعون" وجراد بحر والروبيان، والرخويات mollusks مثل البطلينوس، والمحارة، والمحارات

المروحية، وسمك الحبّار... الخ، وهى ليست أسماكاً حقيقيةً ولكنها تصاد من البحر فى صناعة صيد السمك. ويوضح (الجدول 2.13) صيد السمك من قبل الصيادين الألمان. ويعطى (الجدول 3.13) معلومات عن استهلاك السمك والأسماك الصدفيّة. وبسبب القيمة الغذائية العالية للأحماض الدهنية غير المشبعة من نوع اميغا ω-polyunsaturated fatty acids (قارن 3.1.2.3) يوصى باستهلاك السمك لأنه يعدُّ جزءاً هاماً من غذاء الإنسان.

الجدول 2.13: صيد الأسماك من قبل المصائد الألمانية 2007

الاسم	الطن المتري
الرنكة	24,515
الاسقمري	11,043
القد	8064
الحدوق	136
البلوق	2246
السمك الأحمر	263
سلطعون	11,385
بلح البحر	5797
أخرى	18,767
المجموع	81,767

الجدول 3.13: متوسط استهلاك الفرد من السمك والأسماك الصدفية (2002-2003)[a]

الدولة	كغ/سنة
ايسلندا	91.4
اليابان	66.9
البرتغال	57.1
النرويج	49.5
اسبانيا	44.5
فرنسا	33.5
فنلندا	32.1
السويد	29.5
لوكسمبورغ	28.6
الصين	25.7
ايطاليا	24.3
الدنمارك	22.9
الولايات المتحدة	22.6
بلجيكا	22.3
اليونان	21.9
هولندا	21.7
المملكة المتحدة	20.4
ايرلندا	20.4
سويسرا	15.7
المانيا	[b] 14.3;15.5
اوكرنيا	13.6
النمسا	11.5
التشيك	10.2
بولندا	8.9
الهند	4.8

[a] المصدر: FAO منظمة الأغذية والزراعة.
[b] 2006

2.1.13 السمك كغذاء Food Fish

يدرج (الجدول 4.13) الأسماك الهامة المعدودة غذاء للإنسان. وعموماً، فإن طعم الأسماك المفترسة، يكون أشهى من غير المفترسة. وكذلك فإن السمك السمين أفضل من غير السمين. والأسماك الغنية بالعظم، مثل الشبوط، وسمك الفرخ وسمك الكراكي وfench، في أغلب الأحيان تكون مطلوبة بنسب أقل من السمك المحتوى نسبة أقل من العظم.

وسوف تُذكر بعض اسماك الغذاء الهامة في تفصيل أكثر.

الجدول 4.13: أنواع الأسماك التجارية الرئيسية – الجودة والاستعمال

الاسم	العائلة	الجنس والنوع	ملاحظات على الجودة والتصنيع
سمك البحر			
Pleurotremata (القرش)			
كلب البحر	قرشيات	*Squalus acanthias (Acanthias vulgaris)*	
Rajiformes (skates)			
Skates, e. g., thronback, common skate	لياثيات	*Raja clavata, R. batis*	موسعات الجسم شبيهة بالزعانف والأجزاء الظهرية وزعانف الصدر كمقبلات مقلية مدخنة أو هلامية
Acipenseriformes (sturgeons)			
Sturgeon	حشفيات	*Acipenser sturio*	شهية جداً عندما تكون مدخنة، يصنع الكافيار من بطارخها
Clupeiformes (herrings)			
Herring	صابوغيات	*Clupea harengus*	سمك عالي القيمة له لحم أبيض، يستعمل مقلياً أو مشوياً، يستخدم صناعيا لإنتاج رنكة بسمارك رولموب والرنكة الصغيرة
Sprat	صابوغيات	*Sprattus sprattus*	غالباً باردة أو مدخنة ساخنة، الأنشوفة
Sardine	صابوغيات	*Sardina pilchardus*	غالباً تطبخ بالبخار أو تعلب بالزيت، على الشاطئ مشوية ومقلية
Anchovy (Anchovis)	Engraulidae	*Engraulis encrasicolus*	لها طعم طيب ورائحة عطرية تخلل بالمحلول الملحي وتصنع على شكل معجون أو حلقات
Lophiiformes (anglers)			
Angler, allmouth	Lophiidae	*Lophius piscatorius*	لحم مكتنز جيد أبيض، مسلوق
Gadiformes (cods)			
Ling	Gadidae	*Molva molva*	لحم أبيض متماسك لذيذ
Cod	Gadidae	*Gadus morhua*	لحم يميل إلى التفتت، يستعمل طازجاً شرائح، مملح ومجمد، ومجفف مطبوخ أو مسلوق يستخرج الزيت من الكبد
Haddock	Gadidae	*Melanogrammus aeglefinus*	طيب الطعم جداً طازجاً، مخلل، مملح مدخن مقلي، مشوي، مطبوخ أو مسلوق يستعمل في سلطة السمك
Coalfish pollack, black coor or Boston bluefish	Gadidae	*Pollachius virens, P. pollachius*	لحم يميل إلى اللون الأحمر الرمادي، يستعمل شرائح مدخن، رقائق أو قطع ويصنع بالزيت (يستعمل بديلاللسلمون)
Whithing	Merlangius	*Merlangius merlangius*	لحم جيد سهل الهضم، شديد الحساسية، مقلي أو مقلي بشدة، مشوي مدخن
Hake	Merluccidae	*Merluccius merluccius*	طازج أو مجمد، يجمع أساليب التصنيع
Scorpaeniformes			
Red fish, ocean perch	Scorpaenidae	*Sebastes marinus*	لحم لذيذ شحمه أكثر من القد يكون شرائح أو مدخن
Gurnard, sea robin (gray gurnard, red gurnard)	Triglidae	*Trigla gurnardus, T. lucerna*	لحم أبيض مكتنز (النوع الأحمر أعلى نوعية) يستعمل طازجا أو مدخنا
Lumpfish, sea hen	Cyclopteridae	*Cyclopterus lumpus*	مدخن تستعمل بطارخه غالباً للكافيار

الجدول 4.13: يتبع

الاسم	العائلة	الجنس والنوع	ملاحظات على الجودة والتصنيع
Perciformes (percoid fishes)			
Red mullet	Mullidae	*Mullus barbatus*	لحم لذيذ أبيض ناعم غالباً، مشوياً
Catfish, wolffish	Anarhicha-didae	*Anarhichas lupus, A. minor*	لحم ناعم أبيض ذو رائحة مسلوقاً، مغطى برقائق العجين
Mackerel	Scombridae	*Scomber scombrus*	سمك ذو قيمة عالية، لحم أحمر لذيذ، مقلي، مشوي، مدخن، معلب، غير سهل الهضم
Tuna	Scombridae	*Thunnus thynnus*	لحم أحمر ذو طعم متميز يستعمل مقلياً مشوياً، مدخناً معلباً بالزيت أو مصنع إلى عجينة نقانق أو لفائف
Pleuronectiformes (flat fishes)			
Turbot (butt or britt)	Scopthalmidae	*Psetta maxima (Rhombus maximum)*	باستثناء سمك موسى، لحم السمك المفلطح الأعلى قيمة والمشحم، لحم أبيض متماسك وحاد مطبوخاً مشوياً أو مسلوقاً
Halibut	Pleuronectidae	*Hippoglossus hippoglossus*	لحم لذيذ، يستعمل مسلوقاً مقلياً أو مدخناً
Plaice	Pleuronectidae	*Pleuronectes platessa*	لحم لذيذ، مقلياً أو شرائح أو مسلوقاً
Flounder	Pleuronectidae	*Platichthys flesus*	لحم أبيض جيد يستعمل مسلوقاً أو مقلياً أو مدخناً
Common sole	Soleidae	*Solea solea*	أجود أنواع السمك المفلطح يسلق يشوي ويقلى
أسماك المياه الحلوة			
Petromyzones (lampreys)			
Lamprey	Petromyzoni-dae	*Lampetra fluviatilis*	يستعمل في الصناعة
Anguilliformes (eel sp.)			
Eel	Angullidae	*Anguilla anguilla*	لحم لذيذ، جيد النوعية ما لم يتخط وزنه 1كغ يقلى السمك الطازج، يشوى أو يدخن أو ينقع أو هلام
Salmoniformes (salmons)			
Salmon	Salmonidae	*Salmo salar*	سمك عالي النوعية (5-10كغ) يسلق، يشوى، يملح ويدخن ويخلل
River trout	Salmonidae	*Salmo trutta*	سمك عالي النوعية لا عظام له، يميل للزرقة عندما يطبخ ويشوى
Rainbow trout (lake- or steelhead trout)	Salmonidae	*Salmo gairdnerii*	
Brook trout	Salmonidae	*Salvelinus fontinalis*	سمك بحق، لحم وردي باهت يصنع مثل التروتة وغالباً يقلى
Whitefish	Salmonidae	*Coregonus sp.*	يصنع مثل التروتة
Coregonus, whitefish	Salmonidae	*Coregonus sp.*	لحم أبيض طري وشهي جاف قليلاً يقلى خفيفاً أو بشدة
Smelt	Osmeridae	*Osmerus eperlanus*	سمك عظمي غني باللحم غالباً يقلى بشدة
Pike (jackfish)	Esocidae	*Esox lucius*	الكراكي الصغيرة (أجود نوعية 2-3كغ) طري ودقيق وشهي يصنف مع اللحوم الغنية بالعظام يطبخ بالبخار، مطبوخ أو مقلي

الجدول 4.13: يتبع

Cypriniformes (carps)			
Roach	شبوطيات Cyprinidae	*Rutilus rutilus*	لحم شهي ولو أنه كثير العظام
Bream	شبوطيات	*Abramis brama*	لحم شهي كثير العظام
Tench	شبوطيات	*Tinca tinca*	لحم شهي كثير الدهن، يزرق عند الطبخ غالباً يطبخ بالبخار
Carp	شبوطيات	*Cyprinus carpio*	لحم طري سريع الهضم، طعام سمكي ثمين يزرق عند الطبخ
Crucian	شبوطيات	*Carassim carassim*	طعام سمكي جيد لكن بمستوى سمك الشبوط، كثير العظام
Perciformes (perchoid fishes)			
Perch	فرخيات Percidae	*Perca fluviatilis*	لحم مكتنز أبيض ولذيذ اجوده أقل من 1كغ، (25-40سم) يقلى، يقطع إلى شرائح ويطبخ بالبخار
Zander	فرخيات	*Stizostedion lucioperca*	لحم أبيض طري عصيري وشهي اجوده أقل من 1كغ، (25-40سم) يقلى، يقطع إلى شرائح ويطبخ بالبخار
Ruffle	فرخيات	*Gymno-cephaluscernua*	لحم شهي مفرط الجودة

1.2.1.13 سمك البحر Sea Fish

1.1.2.1.13 القرش Sharks

إن سمك كلب البحر (*Squalus acanthias*) الذى يبلغ طوله 1م تقريباً يتم نقعه فى الماء المالح أو يدخّن قبل التسويق. ويدعى السمك من العائلة القرشيّات في أمريكا الشمالية عموماً باسم أسماك قرش كلب البحر. وتوجد أسماء شائعة، مثل السمك الشوكى أو السمك الربيعى أو كلب بحر الرمحى piked أو السلمون الصخرى. والأسماء التجارية المستعملة في المملكة المتّحدة هى الرقاقة huss أو rig. وفي ألمانيا، يسمى Dornhai (Dornfisch)، وتباع العضلة الظهرية المدخّنة باسم "Seeaal" بينما تسمى الجدران المبطنة للبطن المدخّنة على الساخن بـ "Schillerlocken". وإن القروش الإسقمرية البحرية من العائلة Lamnidae تنضم أيضاً إلى هذه المجموعة. والأنواع الرئيسية لهذه العائلة هى: (a) البربيجل porbeagle، والكلب الأزرق أو قرش Beaumaris (Lamna nasus)؛ و(b) السلمون، و(c) mako و(d) أسماك القرش البيضاء. إنّ القرش الأزرق يوجد في المحيط الأطلسي وبحر الشمال كمرافق لقطعان الرنكة. وهو يمتلك لحماً مماثلاً إلى لحم العجل ويعرف في التجارة بسمك البحر أو سمك الحفش البري sturgeon، أو سمك العجل. وبسبب المحتوى العالي من اليوريا (قارن 6.3.4.1.13)، فإن هذه اللحوم عندما تفسد أو تعفن تلطخ برائحة معتدلة من الأمّونيا. وإن محاولات الترغيب بالقرش والأسماك المرتبطة به هى محاولات جيدة ومجدية لما لهذا اللحم من فوائد غذائية عظيمة. ولكن على أية حال فإن قبول المستهلك يكون معاقاً بالكلمة "القرش" لذا يفضل استعمال أسماء أخرى لهذا اللحم في التجارة. وتُعدُّ زعانف القرش من الوجبات المفضّلة في الصين وتورّد إلى أوروبا كغذاء مميز.

2.1.2.1.13 الرّنْكَة Herring

إنّ الرنكة (*Clupea harengus*) هى سمكة دهنية (محتوى دهن > 10%، الجدول 5.13). وهي أحد أكثر أسماك الغذاء تصنيعاً والأكثر أهمية كمصدر مواد أولية لوجبات الطعام وزيت السمك البحري. وتصنف الرنكة طبقاً لفصل الصيد (رنكة ربيعية أو شتوية)، ووقت وضع البيض أو مرحلة التطور مثلاً (matje)، وهي الرنكة السمينة الصغيرة ببطارخ متطورة قليلاً،

وتعالج بمحلول ملحي وتعبأ في نصف براميل)، أو تبعاً إلى الطرق التـــي يتم بها صيد السمك: باستعمال شبكات عائقة أو جارفه صيد، أو بصنارة مسلسلة أو شبكات الصيد gill and trammel أو بشبكات الصيد الضخمة purse seining، وهي أكثر أشكال الصيد أهميةً.

يبلغ طول الرنكة بالمتوسّط 12-35 سم وتهاجر في حشود أو قطعان كبيرة في أنحاء بحار الشمال المعتدلة والباردة كافة.

وتسوّق الرنكة مدخّنة باردة أو ساخنة مدخنة (أسماك رنكة، والسلمون)، أو مجمّدة، أو معالجة بالملح، مجففة ومتبّلة، أو مهلمة jellied، أو منقوّعة أو معلّبة في تشكيلة كبيرة من الصلصات، والقشدة، والزيوت النباتية... إلخ. إن سمك الرنكة الصغير والمعروف بسمك إسبرط (*Sprattus sprattus phalericus*)، والذى يسمّى سمك brisling في الإسكندنافيا وSprotte في ألمانيا، يتم تصنيعه إلى Appetitsild (شرائح لحم منـــزوعة الجلد أو المعالجة بالتوابل والمعبأة في الخل والملح والسكّر والتوابل). والسمك المعلّب يضاف إليه زيت صالح للأكل، وصلصات الخردل والطماطم... إلخ. ويباع باسم سمك السردين brisling sardines. وسمك brisling يدخّن قليلاً في أغلب الأحيان يُباع كما هو. وأسماك الإسبرط تعالج أيضاً إلى منتج معلب يدعى بـــ Anchosen، الذي يتضمّن في الغالب أسماك الإسبرط الصغيرة، وأحياناً تكون مختلطة مع (الرنكة غير الناضجة matje المعالج، وتحفظ في الملح والسكّر، مع أو بدون نترات الصوديوم والتوابل.

الجدول 5.13: متوسط التركيب الكيميائي للسمك

السمك	رطوبة	بروتين	شحوم	معادن[a]	الجزء المأكول[b]
سمك المياه الحلوة					
الانقليس	61	15	26	1.0	70
الفرخ	80	18	0.8	1.3	38
الزندر	78	19	0.7	1.2	50
الشبوط	75	19	4.8	1.3	55
التنس	77	18	0.8	1.8	40
الكراكي	80	18	0.9	1.1	55
سلمون	66	20	14	1.0	64
تروتة النهر	78	19	2.7	1.2	50
الهِف	80	17	1.7	0.9	48
سمك المياه البحر					
القد	82	17	0.64	1.2	75
الحدوق	81	18	0.61	1.1	57
اللنغ	79	19	0.6	1.0	68
النازلي	79	17	2.5	1.1	58
سمك الأحمر	78	19	3	1.4	52
السلور	80	16	2.0	1.1	52
البلايس	79	17	1.9	1.4	56
السمك المفلطح	81	17	0.7	1.3	45
سمك موسى	80	18	1.4	1.1	71
الهلبوت	75	19	1.7	1.3	80
التربوت (الترس)	80	17	1.7	0.7	46
الرنكة (أطلسي)	63	17	18	1.3	67
الرنكة (بطليق)	71	18	9	1.3	65
سردين	74	19	5	1.6	59
الاسمقري	68	19	12	1.3	62
التونا	62	22	16	1.1	61

[a] كنسبة مئوية من الجزء المأكول.

[b] كنسبة مئوية من وزن السمكة الكاملة.

توجد أسماك الأنشوفة (*Engraulis encrasicolus*؛ والتعبير الألمانـــي لها هو Sardellen) في المحيط الأطلسي والمحيط الهادى وهي تعد من أنواع الرنكة. والأنشوفة تملّح عادة (تعالج في محلول ملحي في البراميل حتـــى يحمّر اللحم). وهي تعلّب أيضاً في الأوعية الزجاجية، وتباع كمعجون أو قشدة، أو مدخّنه أو مجففه. وأسماك السردين (*Sardina pilchardus*)، من البحر

الأبيض المتوسط أو الأطلسي (فرنسا، إسبانيا، البرتغال) أو من الساحل الأفريقي الغربـــي، تسوّق في أغلب الأحيان مقليّة أو مبخّرة أو مشوية، أو معلّبة في صلصة الطماطم أو الزيت. ويعرف السردين الكامل النمو بسمك البلشار pilchard (كاليفورنـــي، تشيلي، يابانـــي). هو أيضاً مملح salt cured. ويضغط في البراميل أو يعلّب في زيوت صالحة للأكل أو في الصلصة. وأسماك السردين الروسى "Russian sardines" أو "Kron sardine" هى في الحقيقة رنكة صغيرة بحرية أو أسماك الإسبرط التـــي تم صيدها في البحر البلطيق. وأيضاً ينضم إلى مجموعة الرنكة سمك allis shad الـــ (*Alosa alosa or Clupea alosa*)، والذي يباع طازجاً، أو مدخّناً أو معلّباً.

3.1.2.1.13 سمك القدّ Cod Fish

إن أسماك القد من الأسماك غير السمينة (نسبة الدسم < 1%، الجدول 5.13) التـــي تسوّق عادة طازجة، مكتملة ومنـــزوعة منها أحشائها والعديد منها يزال رأسه و/أو جلده أو يكون مقطعاً على شكل شرائح. ويعد القدّ الأطلسي *Gadus morhua* الغذاء الأكثر أهمية فى شمال أوروبا. وهو يصنف طبقاً لحجمه، وأسمائه المميزة إلى: سمك القد الصغير، والقد sprag وقدّ في المملكة المتّحدة وآيسلندا؛ و scrod في الولايات المتّحدة.

وسمك البلوق Saithe المعروف كذلك بسمك الفحم coalfish أو البلوق pollack (*Pollachius virens*) أو بالأسماء مثل القدّ الأسود أو سمك بوسطن الأزرق. وبعد معالجة بالملح وتقطيعه، يدخّن قليلاً ويعبأ فى زيت صالح للأكل. ويباع سمك Saithe في ألمانيا كبديل للسلمون ويسمّى بـــ Seelachs. وهو كذلك يلف في كرات ويعلّب، ولذلك يسمى side boller في النرويج.

والسمك الابيض whiting (*Merlangius merlangius*)، والمعروف بـــ merlan في فرنسا، يوجد فى المحيط الأطلسي الشمالي، وبحر الشمال، ويسوّق في العديد من الأشكال.

وسمك الحدوق haddock (*Melanogrammus aeglefinus*) هو سمك الأطلسي الشمالى والبحر القطبـــي. والحدوق الصغير يسمّى gibbers أو pingers، والكبير منه يسمى jumbos. إنّ صيد الحدوق السنوي يكون أقل من الأسماك المذكورة أعلاه، مثل الأنشوفة والرنكة، والقدّ، والسردين والبلوق. سمك النازلى Hake (Merluccius merluccius) هوسمك الأطلسي وبحر الشمال. وأنواعه المختلفة تشمل الرأس Cape، تشيلي، سمك المنطقة الشمالية الشرقية للمحيط الهادي، وسمك البحر الأبيض المتوسط وسمك الساحل الشمال الشرقي الأمريكي. وإنّ الصيد السنوي له أعلى قليلاً من ذلك للحدوق. وتعد معدلات صيد سمك المنهيدن menhaden (*Brevoortia tyrannus*) أعلى من كلهما، الذي يمثل تقريباً 38% من كمية السمك في الولايات المتّحدة.

4.1.2.1.13 العقربيات Scorpaenidae

كَسِبَ السمكُ الأحمر للأطلسي الشمالي والمناطق القطبية أهمية في العقود الأخيرة (*Sebastes marinus* وأنواع أخرى)، وهو الذي يعرف بالسمك الأحمر أو فرخ المحيط (المملكة المتّحدة) أو السمك الوردي rosefish أو حدوق النرويج (الولايات المتّحدة). ولحم هذا السمك يكون غنياً بالفيتامينات، مكتنـــز القوام ومعتدلاً فى نسبة الدهن (نسبة الدسم 1-10%، جدول 5.13) ويسوّق طازجاً أو مجمّداً، كاملاً أو كشرائح؛ كشرائح مدخّنة باردة أو ساخنة steaks أو مشوياً أو مطبوخاً.

5.1.2.1.13 سمك شبه الفرخ Perch-like fish

إنّ سمك تونه (التن) bluefin (*Thunnus thynnus*) هو أحد أنواع *Thunnus*. له نسيج عضلي أحمر يشبه لحم البقر ويتم

صيده أولياً في بحر الشمال والبحر الأبيض المتوسط والمحيط الأطلسي. وهو سمك سمين (جدول 5.13)، ويسوّق مملّحاً ومجففاً، مدخّناً، أو معلّباً في زيت صالح للأكل، وصلصة الطماطم أو المحلول الملحي. ولحم سمك التونه أيضاً من الأطعمة المعلبة (معجون سمك تونه، نقانق، لفّات... إلخ.). إن سمك الإسقمري الأطلسي (*Scomber scombrus*) ذو أهمية كبيرة، مثل الشوب أو إسقمري المحيط الهادي (*S. Japonicus*) والإسقمري الإسترالي الأزرق (*S. australasicus*). ويباع سمك الإسقمري كاملاً، سواء أتمت إزالة أحشائه أم لا أو مقطعاً إلى شرائح، ومجمّداً، ومدخّناً، ومملّحاً، المملّح المخلل (إسقمري بوسطن)، الخ.

6.1.2.1.13 السمك المفلطح Flat Fish

هذه المجموعة تتضمّن: سمك بلايس Plaice أو سمك الدجاجة (*Pleuronectes platessa*)؛ السمك المفلطح flounder (*Platichthys flesus*)، ومعروف كذلك بالسمك المفلطح fluke)؛ سمك الهلبوت أو العقب الأطلسي (*Hippoglossus hippoglossus*)؛ سمك الداب (*Pleuronectes limanda*)؛ والبَرَيْل brill (*Rhombus laevis*)؛ وسمك موسى sole الموجود في الأطلسي وبحر الشمال (*Solea solea*, "Dover" sole)؛ وسمك ترس (*Psetta maxima*، ويسمّى أيضاً butt أو britt). وهذه الأسماك مع الحدوق (قارن 13.1.2.1.3) تعد من أسماك البحر الأكثر شعبيةً بين المستهلكين.

2.2.1.13 أسماك المياه العذبة Freshwater Fish

إن أهم أسماك الماء العذب الأنقليس؛ الشبوط؛ سمك التنش؛ سمك الروش النهرى؛ الأبراميس الفضّي؛ سمك الكراكى pike وjackfish و بيكيلر؛ وصغير سمك الكراكى؛ وسمك الفرخ perch وpike-perch أو pike الزرقاء؛ والسلمون؛ قوس قزح؛ التراوت النهري أو الأسمر؛ وpollan (رنكة ماء عذب أو السمك الأبيض). وعلى خلاف سمك البحر، فإن صيد سمك الماء العذب له أهمية اقتصادية صغيرة (قارن الجدول 2.13)، بالرغم من أنّه يقدم مصدراً هاماً للبروتين الثمين حيوياً.

1.2.2.1.13 الأنقليس Eels

يُباع أنقليس البحر والماء العذب (أنغولا أنجيلا *Anguilla anguilla*، *A. rostrata*، ثعبان البحر *Conger conger*... إلخ). وطازجاً، ومنقّوعاً في ماء مالح ومهلم jellied، أو مجمّد أو مدخّن كأنقليس صيفى غير ناضج (أنقليس أصفر أو أسمر) أو شتائي ناضج (أنقليس لامع أو فضّي). وبسبب نسبة الدسم العالية في هذا السمك (الجدول 5.13)، فإن الأنقليس ليست من الأسماك سهلة الهضم.

2.2.2.1.13 السلمون Salmon

يعد السلمون (*Salmo salar*) وتراوت البحر (*Salmo trutta*) من الأسماك المهاجرة. وتزود السوق الأوروبية بالسلمون المملّح أو المجمّد من قبل النرويج وبالاستيراد من ألاسكا وشاطئ المحيط الهادي بكندا. وتتضمّن هذه المجموعة أيضاً: تراوت النهر (*Salmo trutta f. fario*) وتراوت البحيرة (*Salmo gairdnerii*)، الذي عموماً يدعى تراوت الرأس الفولاذى steelhead في أمريكا الشمالية عندما تسافر بين البحر والبحيرات الداخلية.

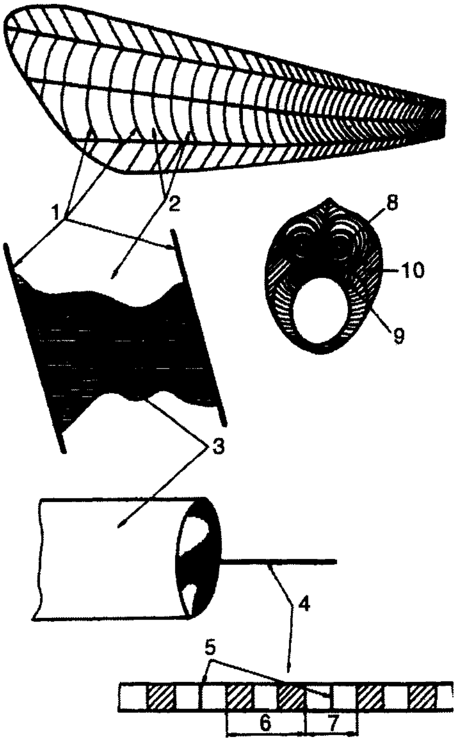
3.1.13 الجلد وبنية النسيج العضلى Skin and Muscle Tissue Structure

يتألف جلد الأسماك، كما في الفقريات الأخرى من طبقتين: الأدمة الخارجية والأدمة الداخلية (الجلد أو الأدمة). والأدمة الخارجية غير قرنية ولكنها غنية بالماء وفيها العديد من خلايا الغدد وهي المسؤولة عن السطح اللزج ومكونها الرئيسي هو

السكريد المخاطي مع وجود الغلاكتوز أمين والغلوكوز أمين السكريات الرئيسية فيه.

تتخلل الأدمة ألياف الأنسجة الضامة وفيها أيضاً خلايا أصباغ مختلفة بينها حاملات الغوانين التـي تحتوي بلورات الغوانين البيضاء الفضية اللامعة. وتنتأ الحراشف من الأدمة، ويختلف عددها وحجمها ونوعها من نوع إلى آخر وهذا ذو أهمية في صناعة الأسماك لأنها تقرر فيما إذا كان السمك يصنع بالجلد أو بدونه. تؤثر حالة جلد الأسماك وطبيعته على الطعم ومدة الحفظ. ويعد انتشار النبيت المجهري بعد موت الأسماك السبب الرئيسي في فسادها. يحتوي الجلد أبواغاً عديدة مقاومة للحرارة المنخفضة حيث يمكنها أن تنمو عند <-10م° (البكتريا المحبة للحرارة المنخفضة أو المحتملة لها) ويتعزز فساد الأسماك أيضاً بالبكتريا الموجودة في الأمعاء.

يُغطي جسم السمك كلية بأنسجة العضلات وهو مقسم ظهرياً/باطناً بالنامية الشوكية والزعانف الشعاعية، وبحاجز في الاتجاه الأفقي، وتماثلاً مع عدد من الفقريات تقسم أنسجة عضلات الكفل إلى أقسام (قسيمات عضلية myomeres) (الشكل 1.13) ينفصل بعضها عن البعض الآخر بغلاف من الأنسجة الضامة ويُسمى الغلاف المستعرض حاجز البضعة العضلية myocommata، أما الأغلفة الأفقية تسمى myosepta وبينما حاجز البضعة العضلية myosepta مرتب في خطوط مستقيمة فإن الحاجز myocommata فمطوي على شكل متعرج. وعندما تهلم الأنسجة الضامة بالطبخ فإن أنسجة العضلات تتفتت حالاً إلى شدف شبيهة بالوريقات.



الشكل 1.13: تمثيل تخطيطي لبنية العضلة في السمك (بحسب *Tülsner*، 1994) *1* حاجز البضعة العضلية، *2* قسيم عضلي، *3* ألياف عضلية، *4* ليفات عضلية، *5* خط Z، *6* خيط A، *7* خيط I، *8* عضلات فاتحة (جزء الظهر)، *9* عضلات فاتحة (جزء المعدة)، *10* عضلات جانبية داكنة.

تحتوي الألياف العضلية (خلايا العضلات) المغلفة بغمد الليف العضلي Sarcolemma على 1000-2000 لييفة عضلية (الشكل 1.13) ونواة الخلية والهيولي العضلية Sarcoplasm والمتقدرات وشبيكة الهيولي العضلية Sarcoplasmic reticulum.

تقسم الألياف العضلية إلى قسيمات عضلية Sarcomeres التـــي تتألف من خيوط دقيقة وخيوط سميكة كما في عضلات الفقريات (قارن 1.2.12). ويتلون لحم السمك باللون الداكن أو اللون الفاتح حسب محتوياته من الميوغلوبين. تماثل العضلات الداكنة عضلة القلب، وتتوضع مباشرة أسفل الجلد وتسمح بالسباحة المستمرة بينما تسمح العضلات ذات اللون الفاتح بالاجهاد المفاجيء. فإن نسبة العضلات الداكنة تماشياً مع ذلك منخفضة في أسماك قاع البحر مثل السمك المفلطح Floumder وهي عالية في الأسماك مستمرة السباحة مثل الرنكة والاسمقري، وكذلك فإن العضلات ذات اللون أغنـــى بالشحوم والحموض النووية وفيتامينات B بخلاف العضلاتذات اللون الفاتح. وتحصل العضلات فاتحة اللون على الطاقة من تحلل السكريات وتبدي نشاط اتيباز ATPase أعلى.

4.1.13 التركيب Composition

1.4.1.13 نظرة عامّة Overview

ان الجزء الصالح للأكل من جسم السمكة أقل من مثيله في.الحيوانات ذوات الدم الحار. قد يصل مجموع النفايات إلى 50% وإلى 10-15% بعد إزالة الرأس. يتم هضم لحوم الأسماك والحيوانات الداجنة بسهولة، وتهضم الأسماك أسرع بكثير وبناء على ذلك فان لها قيمة إشباع غذائية أقل بكثير. تبلغ الخسارة الناتجة عن الطهي تقريباً 15% في الأسماك، وهذا أقل بكثير منها في لحوم البقر. إن القيمة الحيوية لبروتين السمك مشابهة لمثيلتها في الحيوانات الداجنة، في حين أن محتوى البروتين الخام في الأسماك نحو 17-20%، فإن محتويات الدهون والماء تختلف بشكل كبير. بعضها غير دهنـــي بشكل واضح، وإن محتويات الدهون فيها فقط من 0.1-0.4% (الحدوق أو القد)، في حين أن البعض الآخر دهنـــي جداً (الانقليس، الرنكة أو سمك التونة) ومحتويات الدهون فيها من 26.16%. وتقع محتويات الدهون في الكثير من أنواع الأسماك بين هذه القيم المتطرفة. الجدول 5.13 يوضح التركيب الأساسي للأسماك.

2.4.1.13 البروتينات Proteins

ان المحتوى النتروجينـــي لبروتين النسيج العضلي للسمك يتراوح بين 2-3%. وإن تركيب الأحماض الأمينية، بالمقارنة بلحوم البقر أو كازين اللبن (الجدول 6.13)، يكشف عن قيمة غذائية عالية في البروتينات السمكية. لمثل بروتين الهيولى العضلية حوالي 20-30% من البروتين الكلي للنسيج العضلي. ويشمل جهاز التقلص على حوالي 65-75% من البروتين؛ والنسيج الضام للسمكة مكتملة العظام teleosts على 3%، وصفيحيات الخيشوم، مثل أسماك القرش والشفنين[1] (الورْنك[2] أو الروك)، ما يصل إلى 10%. إن مجموعات البروتين الفردية ووظائفها في الأنسجة العضلية للثدييات (قارن 2.3.12) تنطبق أيضاً على الأسماك.

1.2.4.1.13 بروتينات الهيولى العضلية Sarcoplasma Proteins

تتألف بروتينات الهيولى العضلية الأسماك في معظمها من الإنزيمات، وهذه الإنزيمات تماثل تلك الموجودة في النسيج العضلي للثدييات. ويتم الحصول عند فصل هذه البروتينات باستخدام الرحلان الكهربائي، على أنماط محددة لكل نوع من أنواع السمك. وهذه وسيلة كيميائية مفيدة لتصنيف الأسماك. وتتركز الأصباغ في العضلات الداكنة. على سبيل المثال 3.9 غ/كغ من الميوغلوبين، 5.8 غ/كغ من الهيموغلوبين و0.13 غ/كغ من السيتوكروم C موجودة في العضلات الداكنة لنوع من

[1] الشنفين: سمك بحري (المدقق العلمي).

[2] الورنك: سمك مفلطح طويل الذيل (المدقق العلمي).

الاسقمري (*Scomber japonicus*). وتحتوي العضلات الفاتحة على 0.1 غ/كغ من الهيموغلوبين والميوغلوبين. إن الهيموغلوبين لا يوجد في بعض الرخويات وفي أسماك القارة القطبية الجنوبية ذوات الدم عديم اللون. هناك اختلاف واضح بين تركيب الأحماض الأمينية لميوغلوبين الأسماك والثدييات. إذ يحتوي ميوغلوبين السمك، على سبيل المثال، ثمالة من السيستئين لا توجد في الثدييات. في الأسماك المصطبغة بشدة (مثل سمك التونة)، تحرض تفاعلات تدرك الأصباغ تغير لون اللحوم (على سبيل المثال اللون الأخضر الذي يمكن ملاحظته في لحوم التونة المعلبة).

الجدول 6.13: تركيب الأحماض الأمينية لعضلات الأسماك، وعضلات لحوم البقر والكازئين

(نتروجين حمض اميني كنسبة مئوية من مجموع النتروجين)

	الكازين	عضلات البقر	عضلات القد
Aspartic acid	4.7	4.0	6.8
Threonine	3.6	3.7	3.4
Serine	5.3	4.6	3.6
Glutamic acid	13.3	9.3	8.8
Proline	7.5	4.3	3.4
Glycine	3.2	6.0	5.8
Alanine	3.0	4.9	5.9
Cystine	0.2	0.8	2.5
Valine	5.4	3.7	2.5
Methionine	1.8	2.2	2.0
Isoleucine	4.1	4.2	2.7
Leucine	6.1	5.1	5.1
Tyrosine	3.0	2.1	1.7
Phenylalanine	2.7	2.7	2.1
Tryptophan	1.0	1.2	1.1
Lysine	9.8	9.8	11.7
Histidine	5.3	4.9	3.5
Arginine	8.2	14.5	13.2

2.2.4.1.13 البروتينات القلوصة Contractile Proteins

إن نسبة بروتينات اللييفات العضلية myofibrillar من البروتين الكلي للسمك أعلى منه في الأنسجة العضلية للثدييات، ولكن النسب بين المكونات الفردية، (الجدول 7.13) متشابهة (قارن 1.2.3.12). إن الثبات الحراري لبروتينات الأسماك أقل من الثدييات، وإن تمسخ البروتين denaturation المحرض باليوريا يحدث بسهولة أكبر، وحلمهة البروتين بوساطة التربسين أسرع (الشكل 2.13). تقدم هذه الخصائص أدلة إضافية على الهضم الجيد لبروتينات الأسماك. وتحتوي الرخويات باراميوزين. والنسبة المئوية لهذا البروتين في العضلات الملساء، على سبيل المثال، في المحار 38%.

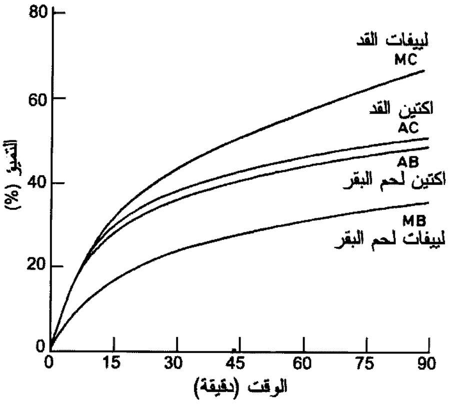
الجدول 7.13: بروتينات اللييفات العضلية للأسماك

البروتين	المحتوى (%)	الوزن الجزيئي
Myosin	50–58	سلسلتان ببتيد طويلتان (200,000 و240,000) وسلسلتان ببتيد قصيرتان (15,000 و28,000)
Actin G	15–20	41,785
Tropomyosin	4–6	70,000
Troponin	4–6	72,000
Paramyosin	2–19[a]	200,000–258,000

[a] النسب المئوية المرتفعة في العضلات الملساء من بلح البحر والحبار

يُبين تركيب الأحماض الأمينية كميات عالية نسبياً من الارجنين (12%) والليسين (9%) وكميات قليلة من البرولين. ويتكون جزيء الباراميوسين من اثنين من سلاسل الببتيد (الوزن الجزيئي 95,000-125,000)، كل سلسلة منهما طولها 120

nm، ولديها بنية حلزونية وتلتف في صورة قضيب. في الحقيقة تساهم رابطتان من ثنائي سلفيد في استقرار الجزيء. وهو يشكل اللب في الخيوط السميكة ويحاط بالميوسين. ويؤثر في خصائص الانسيابية في إنتاج المواد الهلامية وهو السبب في كون الهلام المصنوع من لحوم الرخويات أكثر مرونة وأكثر تماسكا من المواد الهلامية المصنوعة من بروتين الأسماك.



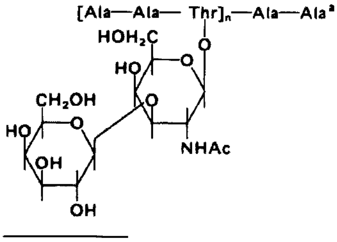
الشكل 2.13: الحلمهة بوساطة التربسين لللييفات العضلية (M) والأكتين (A) من سمك القد (C) ولحم البقر (B) في ظل نفس الظروف. (بحسب *Connell*، 1964)

3.2.4.1.13 بروتين النسيج الضام Connective Tissue Protein

إن محتوى بروتين النسيج الضام (1.3%) في عضلات الأسماك أقل مما هو في عضلات الثدييات. وإن الكولاجين هو المكون الرئيسي وبمحتوى يصل إلى 90% والباقي إيلاستين. وإن درجة حرارة الانكماش T_s نحو 45°م في كولاجين الأسماك، أي أقل بكثير من كولاجين الثدييات (60-65°م). يجعل هذان العاملان لحوم الأسماك أكثر طراوة من لحوم الثدييات.

4.2.4.1.13 بروتينات المصل Serum Proteins

إن درجة حرارة انجماد مصل دم السمك القطبي في مناطق القطب الشمالي أو القطب الجنوبي (مثل *Trematomus borchgrevinski*، *Dissostichus mawsoni*، *Boreogadus saida*) حوالي −2°م، وبالتالي هي أقل بكثير من مثيلتها في الأسماك الأخرى (−0.6 إلى −0.8°م). وإن البروتينات السكرية التي تعمل كمضادات للتجمد هي المسؤولة عن هذه القيم المنخفضة. وإن تسلسل الأحماض الأمينية لهذه الفئة من البروتينات يتميز بتواتر عال:



(1.13)

a C-terminal has one or two alanine residues

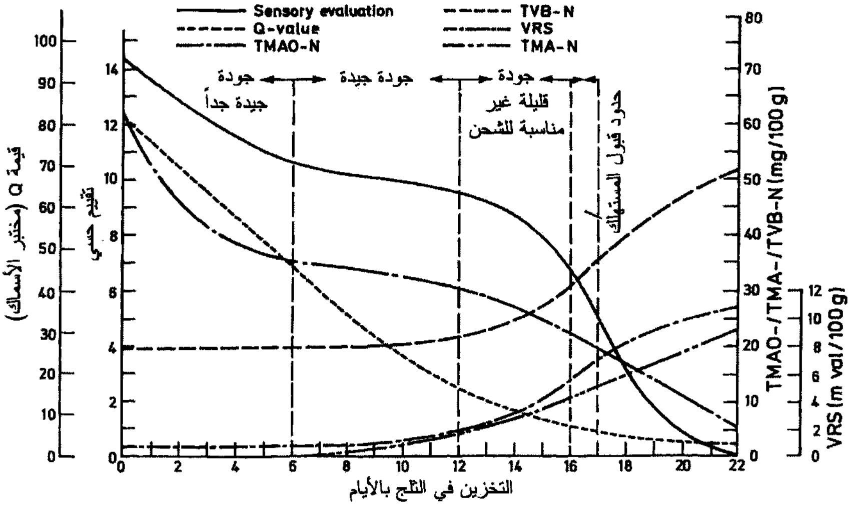
إن الوزن الجزيئي هو 10.5-27 كيلودالتون، والهيئة عموماً مشدودة، مع عدة مناطق حلزون الفا. هذه البروتينات السكرية تتميّه إلى حد كبير في المحاليل. وإن عملها كمضاد للتجمد يعزى إلى ثمالات السكريات الثنائية وكذلك إلى مجموعات الميثيل في السلاسل الجانبية للببتيد.

3.4.1.13 مركبات نتروجينية أخرى Other N-Compounds

يمثل المحتوى النتروجينـــي غير البروتينـــي 9-18% من إجمالي النتروجين في الأسماك مكتملة العظام و33-38% في صفيحات الخيشوم.

1.3.4.1.13 الأحماض الأمينية الحرة، الببتيدات Free Amino Acids, Peptides

إن الهستيدين هو الحمض الأمينـــي الحر الغالب في الأسماك داكنة لون اللحم (التونة، والاسْقَمْري) ومحتواه في اللحم هو 0.6-1.3% من الوزن الطازج ويمكن أن يتجاوز 2%. يتحول الهستيدين خلال التحلل البكتيري للحم إلى كمية كبيرة من الهستامين. يحتوي السمك فاتح لون اللحم على فقط 0.005-0.05% من الهستيدين الحر. وإن 1-ميثيل هستيدين الحر موجود أيضاً في الأنسجة العضلية للأسماك. تبلغ محتويات الأنسيرين Anserine والكارنوسين carnosine 25 ملغ/كغ في الأنسجة الطازجة. وإن محتوى التورين taurine مرتفع (500 ملغ/كغ).



الشكل 3.13: التغير في جودة سمك القد أثناء التخزين (بحسب *Ludorff*، 1973). التقييم الحسي: في مجموع 15 نقطة معطاة، 5 للمظهر المرئي و10 للرائحة والطعم والملمس؛ القوام؛ Q: المقاومة الكهربائية لأنسجة السمك كما هو مسجل بوساطة "مختبر الأسماك"؛ Q40: الجودة من الدرجة S، Q = 30-40: A, Q = 20-30: B, Q20: C وأسوأ TMAO-N: النتروجين الموجود في أكسيد ثلاثي ميثيل أمين؛ TVB-N: النتروجين الموجود في مجموع القواعد الطيارة؛ VRS: المواد المختزلة الطيارة، TMA-N: النتروجين الموجود في ثلاثي ميثيل أمين.

2.3.4.1.13 الأمينات، أكاسيد الأمينات Amines, Amine Oxides

تحتوي أسماك البحر 40-120 ملغ/كغ من أكسيد ثلاثي أمين الذي يساهم في تنظيم الضغط الاسموزي. ويتم اختزال هذا المركب بعد الموت بوساطة البكتيريا إلى مركب ثلاثـــي ميتل أمين الذي يعطي الرائحة السمكية (قارن 8.4.1.13). من ناحية، أسماك المياه العذبة لا تحتوي إلا كميات منخفضة جداً من ثلاثي ميثيل امين (0-5 ملغ/كغ). وينهار عند تخزين الأسماك، جزء من ثلاثي ميثيل أمين بوساطة الأنزيمات إلى ثنائي ميثيل أمين والفورمالدهيد، ثم يدخل الفورمالدهيد في تفاعلات أواصر متصالبة مع البروتينات، التـــي تقلل من ذوبانيتها (قارن 2.6.1.13) وتجعل السمك أكثر قساوة. وبالإضافة إلى ثلاثي ميثيل أمين، يحتوي جزء الأمين ثنائي ميثيل وأحادي ميثيل ألين والأمونيا، وبعض الأمينات حيوية المنشأ الناتجة من عمليات نزع الكربوكسيل من الأحماض الأمينية. يزداد تركيز القواعد النتروجينية الطيارة بعد الموت، وتتأثر هذه الزيادة بمدة التخزين

وظروفه. ويمكن استخدام مستوى الأمينات الطيارة كمقياس موضوعي لمعرفة السمك الطازج (الشكل 3.13).

3.3.4.1.13 مركبات الغوانيدين Guanidine Compounds

تبلغ مركبات الغوانيدين، مثل الكرياتين 600-700 ملغ/كغ من الأنسجة العضلية للسمك الطازج. يقوم الأرجينين بدور الكرياتين في القشريات.

4.3.4.1.13 مركبات الأمونيوم الرباعية Quaternary Ammonium Compounds

يوجد غليسين بيتايين وγ-بيوتيروبيتايين بكميات قليلة في لحم الأسماك.

5.3.4.1.13 البيورينات Purines

إن محتوى البيورين في الأنسجة العضلية للأسماك حوالي 300 ملغ/كغ.

6.3.4.1.13 اليوريا Urea

إن المحتوى العالي نسبياً من اليوريا في الأنسجة العضلية (1.3-2.1 كغ) هو من سمات صفيحيات الخيشوم (الشفنين، وأسماك القرش). يتم تفكك اليوريا إلى أمونيا بوساطة أنزيم اليورييز urease البكتيري أثناء تخزين السمك.

4.4.1.13 الكربوهيدرات Carbohydrates

إن الغليكوجين هو الكربوهيدرات الرئيسي، ومحتواه (يصل إلى 0.3%) وهو أقل عموماً من الموجود في الأنسجة العضلية للثدييات.

5.4.1.13 الدهون Lipids

إن محتوى الدهن (الزيت) في الأسماك متغير بدرجة كبيرة. وهو يتأثر ليس فقط بنوع السمك ولكن أيضاً بالنضج، والموسم، وتوافر الغذاء وعادات التغذية. تترسب الدهون في نسيج العضلات (مثل سمك الشبوط، سمك الرنكة)، وفي الكبد (القد والحدوق وسمك البلوق) أو في الامعاء (سمك الكراكي الازرق، سمك الكراكي، سمك الفرخ).

الجدول 8.13: محتوى أحماض أوميغا-3 الدهنية في الأسماك (غ/100غ من شرائح الفيليه)

نوع السمك	EPA (20:5)[a]	DHA (22:6)[a]
الاسْقَمْري	0.65	1.10
سمك السلمون (الأطلنطي)	0.18	0.61
سمك السلمون (الاحمر)	1.30	1.70
سمك السلمون المرقط	0.22	0.62
أسماك التونه	0.63	1.70
سمك القد	0.08	0.15
السمك المفلطح	0.11	0.11
سمك الفرخ	0.17	0.47
الحدوق	0.05	0.10
سمك موسى	0.09	0.09

[a] البنية (قارن 2.1.2.3).

يعد السمك مصدراً هاماً لـــ اوميغا-3 وهي الأحماض الدهنية متعددة الروابط الثنائية والمحتوية 5 و6 روابط ثنائية (قارن

لجدول 8.13)، والتـــي تعد ذات قيمة من الناحية الفسيولوجية والغذائية. بالرغم من النسبة العالية من الأحماض الدهنية غير المشبعة، فان مستوى التوكوفيرول مضاد الاكسدة منخفض نسبياً. ولذلك، فإن دهون السمك تمثل مشكلة رئيسية في الحفظ بسبب سهولة فوق اكسدتها (قارن 8.4.1.13).

6.4.1.13 الفيتامينات Vitamins

إن دهون السمك وكبده (زيت الكبد) هما من أهم مصادر الفيتامينات الذوابة في الدهون A وD. ويوجد أيضاً فيتامين E (توكوفيرول) وK. وتوجد الفيتامينات الذوابة في الماء، الثيامين والريبوفلافين والنياسين، بكميات عالية نسبياً، في حين توجد الفيتامينات الأخرى فقط بكميات قليلة.

7.4.1.13 المعادن Minerals

إن متوسط محتوى المعادن الرئيسية في الأنسجة العضلية للأسماك مبين في الجدول 9.13.

الجدول 9.13: المعادن في عضلات الأسماك

العنصر	المحتوى (ملغ/كغ)	العنصر	المحتوى (ملغ/كغ)
Ca	420-48	Fe	248-5
Mg	310-240	Cu	4.7-0.4
P	2170-1730	I	1.0-0.1

8.4.1.13 مواد الرائحة Aroms Substances

تتكون المواد المسؤولة عن الرائحة عن طريق التدرك المصحوب بالاكسدة الإنزيمية للاحماض الدهنية غير المشبعة للغاية بمشاركة أنواع مختلفة من أنزيمات الليبواوكسيجينيز lipoxygenases المختلفة النوعية. إن هذه المواد المسؤولة عن الرائحة لها دور في رائحة فطر عيش الغراب المعدنـــي الاخضر التـــي تصدر من السمك الطازج. وأثبتت تحاليل التخفيف ان هذه المواد هي الأسيتالدهيد، البروبانال، 1-اوكتين-3-ون، (Z)-5,1-أوكتادايين-3-ون، (E,Z)-6,2-نونادايينال، (ZZ)-3-6-نونادايينال و(EE)-4,2-ديكادايينال.

وإنه باستخدام سمك السلمون كمثال، يبين الجدول 10.13 (قارن LO مع LI) كيف أن تركيزات المواد المسببة للرائحة الهامة تتغير في عملية الطهي. تقل المواد سريعة التطاير الأسيتالديهيد والبروبانال ويزداد الهكسانال، و(Z)-4-هبتينال والميثيونال. يمكن شم رائحة "سمك خفيفة" ورائحة "بطاطا مغلية" من سمك القد المغلي. إذا تم اذابة الميثيونال و(Z)-5,1-أوكتادايين-3-ون في الماء بالتركيزات التـــي تتكون أثناء طهي سمك القد (عينة KI في الجدول 10.13)، فان الخليط يكون لديه رائحة السمك ورائحة البطاطا المغلية (الجدول 11.13). بالإضافة إلى ذلك، يمكن شم رائحة تشبه رائحة المسك (الغُرْنُوقي) geranium، تنتج من الاوكتادايينون النقي. وبالتالي، فإن هذين المركبين من مركبات الكربونيل هي المسؤولة أساساً عن رائحة الطهي الصادرة من هذه الأسماك منخفضة الدهون.

من المعروف جيداً أنه في التخزين البارد، يمكن أن تظهر عيوب الرائحة أسرع في الأسماك عالية الدهون عنها في الأسماك منخفضة الدهون. وهذا يظهر بوضوح في تجربة تم فيها تخزين سمك السلمون وسمك القد لمدة 14 أسبوعاً في درجات حرارة مختلفة ثم تم غليها فكانت رائحة السمك المخزن في −60°م مثالية، بينما درجة الحرارة المنخفضة نسبياً −13°م كان لها تأثير سلبـــي في الرائحة. وكان لسمك السلمون رائحة دهنية ورائحة زيت القطار كثيفة، وبالمقارنة، سمك القد منخفض الدهون كان له فقط رائحة تشبه المولت بصورة أكثر كثافة. إن عيب الرائحة في الأسماك الدهنية، الذي يصبح ملحوظاً بشكل غير

مقبول، يقوم على أساس فوق أكسدة أحماض أوميغا-3 الدهنيه عديدة عدم الإشباع، التـــي تؤدي إلى زيادة 13 ضعف في 3-(Z)هكسينال (قارن LII مع LI في الجدول 10.13)، وزيادة 8 أضعاف في (Z)-4-هبتينال وزيادة 9 أضعاف في 3،6-(Z,Z)نونادايينال. وتزداد في سمك القد منخفض الدهون، هذه الألدهيدات على الأكثر بمقدار 3 أضعاف.

الجدول 10.13: تأثير درجة حرارة التخزين للمواد الخام على تكوين المواد المسببة للرائحة أثناء طهي سمك السلمون وسمك القد[a]

المادة المسؤولة عن الرائحة	سمك السلمون			سمك القد	
	LO[b]	LI[c]	LII[c]	KI[c]	KII[c]
Acetaldehyde	3700	2300	2500	1300	2400
Propanal	3500	1700	4700	n.a.	n.a.
2,3-Butandione	57	52	n.a.	200	596
2,3-Pentandione	141	234	318	86	26
Hexanal	35	58	148	n.a.	28
(Z)-3-Hexenal	2.6	3.9	50	1.3	4.3
(Z)-4-Heptenal	3.0	6.0	47	1.6	2.8
Methional	3.0	8.0	4.4	11	10
1-Octen-3-one	0.5	0.4	0.4	0.7	0.2
(Z)-1,5-Octadien-3-one	0.4	0.3	0.5	0.1	0.16
(Z,Z)-3,6-Nonadienal	n.a.	5.7	49	1.3	4.2
(E,Z)-2,6-Nonadienal	9.3	9.7	26	3.5	2.8
(E)-2-Nonenal	2.0	2.7	6.4	n.a.	n.a.
(E,E)-2,4-Nonadienal	2.2	2.6	3.7	3.2	2.0
(E,E)-2,4-Decadienal	4.8	6.0	18	3.5	2.2
Methanethiol	n.a.	n.a.	n.a.	100	130
2-Methylbutanal	n.a.	n.a.	n.a.	20	270
3-Methylbutanal	n.a.	n.a.	n.a.	51	620

[a] التركيزات معطاة بالميكروغرام/كيلوغرام من السمك النيئ أو المطبوخ، n.a.: لم تحلل

[b] LO: سمك السلمون النيئ (Salmo salar) مخزن لمدة 14 أسبوعاً في –60°م.

[c] سمك السلمون وسمك القد (Gadus morhua) مخزنة كل على حدة لمدة 14 أسبوعاً في –60°م (LI، KI) و–13°م (LII، KII)، ثم تم تغطيتها برقائق الالومنيوم وسخنت في حمام ماء مغلي لمدة 15 دقيقة.

إن التغيير الذي طرأ على رائحة سمك القد كان بسبب زيادة في 2- و3-ميثيل بيوتانال ذوي رائحة المولت، والذي كان تركيزه أعلى من 12 إلى 13 مرة في KII عنه في KI (الجدول 10.13).

الجدول 11.13: بروفيل رائحة خليط من ميثيونال (1) و(Z)-1,5-أوكتادايين-3-ون (2) الذائبين في الماء[a]

جودة الرائحة	شدة الرائحة[b]
سمك	2
بطاطا مغلية	1
المسك	2.5

[a] التركيز: 1 (10ميكروغرام/كغ)، 2 (0.16 ميكروغرام/كغ)

[b] المقياس: 0 (لا يمكن اكتشافه) –3 (قوي)

يساهم المركب 6,2-ثنائي برومو فينول، الحد الأدنـــى للرائحة منخفض للغاية 0.5 ملغ/كغ، أيضاً في رائحة سمك البحر الطازج، وفي التركيزات الأعلى، فإنه يسبب عيب رائحة مثل رائحة اليودوفورم والتـــي لوحظت في الجمبري (القريدس). وإن رائحة اللحم الملحوظة في التونة المطبوخة ناتجة عن تكوين 2-ميثيل-3-فيوران ثيول (قارن 9.12).

إن ثلاثي ميثيل أيضاً له رائحة السمك. ولكن، الحد الأدنـــى/العتبة للرائحة بالنسبة له في pH لحوم الأسماك أعلى بكثير جداً منه في المنتجات القوية الناتجة من فوق أكسدة الدهون، على سبيل المثال، (Z)-1,5-أوكتادايين-3-ون (قارن 8.1.2.7.3 و4.4.4.2.11). ولذلك، فإنه يلعب دوراً كمادة تنتج نكهة غريبة فقط في حالات العدوى البكتيرية الأقوى للأسماك في درجات

الحرارة > 0°م.

9.4.1.13 المكونات الأخرى Other Constituents

إن أكثر من 500 نوع من الأسماك الاستوائية (البراكودا، سمك الشفنين اللادغ، فوقو، الفَهْكَة[1])، بما في ذلك بعض أنواع الأسماك ذات قيمة غذائية، معروف أنها سامة بطريقة سلبية. يمكن أن يحدث التسمم نتيجة لاستهلاكها. يمكن أن تختلف السمية باختلاف الموسم، ويمكن أن تمتد لتشمل الجسم كله أو تكون موضعية في أعضاء مفردة (الغدد التناسلية، أي المبايض والخصيتين والكبد والامعاء والدم). يمكن الطهي أن يخرب بعض من هذه المواد السامة. وهذه المواد تتألف من الببتيدات والبروتينات وغيرها من المركبات. ولقد تم تحديد البنية التركيبية لبعض منها. وهناك أيضاً أسماك سامة بطريقة إيجابية، تمتلك أشواكاً تشبه الابر الصغيرة للغاية تستخدمها كجهاز التسمم. وهذه العناصر تطلق كسلاح في الدفاع أو الهجوم. هذه المجموعة من الأسماك تتضمن الأنواع *Dasytidae*، *Scorpaenidae* و*Trachinidae*. هذا الأخير، والمعروف باسم الطرخين الأصغر (Trachinus viperd)، سمكة تعيش في المحيط الأطلنطي والبحر الأبيض المتوسط.

5.1.13 التغييرات بعد الموت Post mortem Changes

يتعرض النسيج العضلي للسمك بعد الموت، عملياً لنفس التفاعلات الذاتية التـــي يتعرض لها النسيج العضلي للثدييات (قارن 3.4.12). وبسبب المحتوى المنخفض للغليكوجين في عضلات الأسماك، فان الانخفاض في pH يكون صغيراً عموماً ليصل إلى pH 6.2. تعتمد مدة ومدى التصلب الجيفي على النوع والحالة الفسيولوجية للسمك. يمكن أن تمر عدة أيام في بعض الأنواع قبل أن يستقر التيبس وذلك نتيجة لنشاط أنزيمات البروتينيز proteinases الذاتية للأسماك. تحلل هذه الأنزيمات المنطقة Z من الألياف العضلية myofilbrils، وتحرر α-اكتينين ومحولة α-كونيكتين ذا الوزن الجزيئي العالي، والمرتب طولياً على طول الالياف العضلية، إلى الشكل β. ويهاجم الكولاجين بوساطة أنزيم الكولاجينيز collagenase؛ بينما لا يتدرك الميوزين والأكتين. يمنع التجميد العميق التحلل البروتينـــي، الذي يبدأ ثانية عند إزالة حالة التجمد. وهذا يمكن أن يسبب فقدان الماء وتغييرات غير مرغوب فيها في القوام اثناء عمل شرائح الفيليه. ولذلك ينبغي عمل شرائح الفيليه المجمدة من الأسماك المقتولة أو الأسماك التـــي تجاوزت التصلب الجيفي. تجري محاولات في حالة الأسماك المحفوظة في الثلج لتقصير وقت الصيد لكي تستقر الأسماك لحين الاستهلاك عبر تصلب رمي مستمر وسريع.

بسبب البنية الخاصة لعضلات السمك، والميل لتكوين pH قلوي في العضلات، والاحتمال الكبير لحدوث عدوى ميكروبية خلال صيد وتنظيف السمك، تجعل الظروف مواتية للغاية للتلف السريع للأسماك. ولذلك، فإن الإشراف والرقابة البكتريولوجية، من السوق إلى مصانع التجهيز وخلال التوزيع، تعد ذات أهمية قصوى.

هناك معايير فيزيائية وكيميائية مختلفة لتقويم طزاجة لحوم الأسماك. وpH للأسماك الطازجة هو 6.0-6.5. الحد الاقصى المناسب للاستهلاك هو pH 6.8، في حين أن pH لحوم الأسماك الفاسدة هو 7.0 أو أعلى نظراً لتكوين الأمونيا والأمينات (قارن 2.3.4.1.13).

إن المقاومة النوعية لعضلات الأسماك تتغير مع مدة التخزين. إذ تكون بعد فترة وجيزة من الاصطياد 440-460 أوم، وبعد 4 أيام تكون تقريبا 280 أوم، وبعد 12 يوماً فإنها تنخفض إلى 260 أوم. إن الحد الادنـــى المناسب للاستهلاك يتم التوصل إليه بعد 16 يوماً، عندما تكون المقاومة 220 أوم.

[1] الفَهْكَة: سمك كروي (المدقق العلمي).

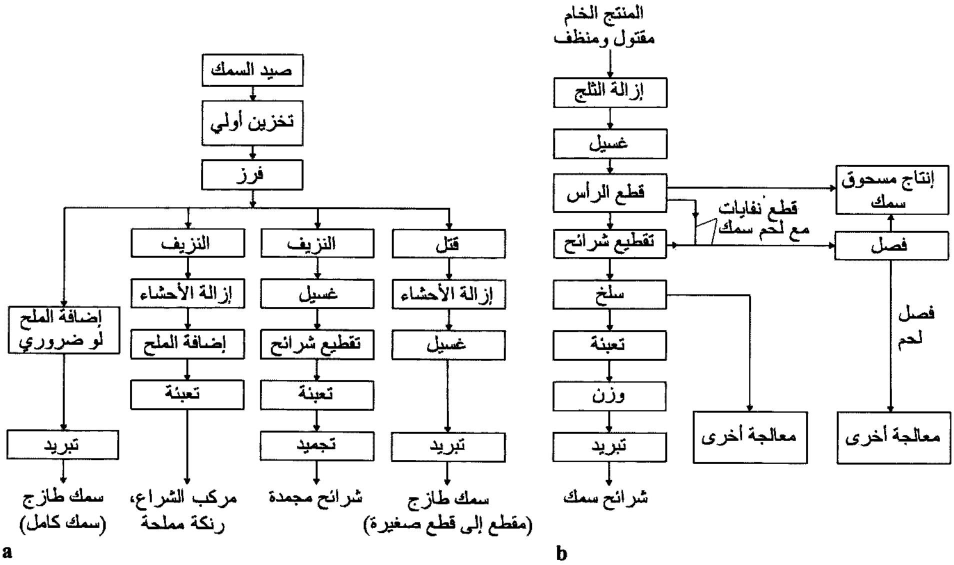
إن قرينة الانكسار (n) لسائل عين السمك تتأثر بمدة التخزين. تتراوح n في سمك القد ذي الجودة الجيدة جداً، من 1.3347 إلى 1.3366. اذا كان n 1.3394 أو أعلى فإن السمك غير مناسب للتسويق. النقص في تركيز أكسيد ثلاثي ميثيل TMAO مصحوباً بزيادة في المواد الطيارة المحتوية على نتروجين، مثل ثلاثي ميثيل أمين وعدد من المركبات المختزلة الطيارة، تنتمي إلى المعايير الكيميائية لتقويم جودة الأسماك. ويعطي (الشكل 3.13) بيانات عن مدى فائدة بعض معايير الجودة، مع أخذ سمك القد المخزنة في الثلج كمثال على ذلك. بالإضافة إلى البيانات الكيميائية والفيزيائية، فإن هذه البيانات تشمل بيانات التقويم الحسي. وهناك طريقة أخرى تقوم على ملاحظة تدرك الادينوزين ثلاثي الفوسفات بعد التيبس، والذي ينتج عنه اينوزين في بعض الأسماك وهيبوزانثين في البعض الآخر، يتناسب مع فقدان الظازجة. تستخدم القيمة K للتعبير عن هذا التطور. موضوعياً فقد تم تعريفها على أنها نسبة مجموع تركيزات الاينوزين والهيبوزانثين إلى التركيز الكلي لنواتج استقلاب الادينوزين ثلاثي الفوسفات. يتم تعيين النيوكليوتيدات ونواتج تدركها باستخدام الاستشراب السائل العالي الأداء HPLC. عملياً، ليس التحليل الدقيق نسبياً هو العيب فقط، ولكن أيضاً اعتماد القيمة K على عدد من المتغيرات، مثل نوع السمك.

وهناك تطور واعد وهو حاس الغاز الذي يمكن أن يسجل بسرعة المواد التـــي تنتج النكهة الغريبة أو على الأقل تشير إلى الزيادة في المركبات الطيارة التـــي تصاحب الانخفاض في الجودة أثناء التخزين.

6.1.13 تخزين وتصنيع الأسماك والمنتجات السمكية Storage and Processing of Fish and Fish Products

1.6.1.13 ملاحظات عامة General Remarks

لقد أصبحت مناطق الصيد اليوم أكثر بعداً ورحلات الصيد أكثر طولاً لذلك يجب الاستفادة من سفن الصيد اقتصادياً. ونظراً لسهولة تلف الأسماك، فقد أصبح من الضروري تجهيز الأسماك في المصنع المرافق على متن السفن. وخطوات تجهيز الأسماك موضحة في (الشكل 4.13). وأن خطوات التجهيز التـــي كانت تتم يدوياً في الماضي، مثل النـــزيف، وإخراج الأحشاء والغسيل وقطع الرؤوس والسلخ، وعمل شرائح الفيليه، استبدلت الآن بشكل واضح بالآلات.



الشكل 4.13: تجهيز الأسماك على متن السفن (a) وعلى الأرض (b)

إن النفايات السمكية التـــي تتراكم اثناء عملية التجهيز، التـــي تمثل ما يصل إلى 50% من السمك كله، يتم استغلالها

اقتصادياً بتحويلها إلى مسحوق للسمك على متن السفن وعلى الأرض (قارن 13.6.1.13).

يرجع التحلل أو التلف السريع للحم السمك إلى البنية الخاصة للنسيج العضلي والطرق المتنوعة التـي يتم بها التلوث الميكروبـي أثناء التعامل مع الأسماك، بداية بالصيد، ومروراً بالتجهيز وخلال التوزيع. ومنذ الأزمنة الأولى فإن طرق تداول الأسماك، مثل تلك المستعملة مع الحيوانات الداجنة، تم تصميمها لزيادة فترة الصلاحية أو قدرة التخزين. عادة يتم في البداية تبريد الأسماك أو تجميدها أو تجفيفها وتمليحها وتدخينها، ثم التخليل في الخل أو في الجيلاتين مع إضافة الخل. ويمكن أن تقلى في الزيت جيداً، أو تخلل مع أو بدون الخل وتنقع في صلصة في خزانات محكمة الغلق. إن فترة الصلاحية المتوقعة لهذه المنتجات تحدد ما إذا كانت تعد هذه المنتجات محفوظة كلية أو معلبة أو نصف محفوظة. قد تحتوي المنتجات نصف المحفوظة مواد اضافية لتمنع التلف الميكروبـي. وتركيب بعض المنتجات السمكية موضحة في (الجدول 12.13).

الجدول 12.13: متوسط التركيب الكيميائي للأسماك المجهزة

المنتج	الرطوبة[a]	البروتين[a]	الدهون[a]	كلوريد الصوديوم[a]	الجزء الصالح للأكل[b]
أسماك مملحة					
رنكة Matje	54	18	18	10	68
الرنكة المملحة	48	21	16	15	68
أسماك مجففة					
السمك القديد المملح	15	79	2.5	3	64
سمك Klipfish	34	46	0.7	13	99
أسماك مدخنة					
السمك الملتوي	48	23	16	3	62
سردين مبروم مدخن	62	17	20	2	60
الانقليس	53	19	26	1	73
ماكريل	61	21	16	1	70
Schillerlocken (سمك الحدوق فيليه مدخن)	53	21	24		100
الأسماك نصف المحفوظة					
رنكة بسمارك	60	20	17	3	95
Bratherring (الرنكة المملحة والمقلية)	62	17	15	4	92
الرنكة الهلامية	56	29	13		55
البلم	69	13	5	1	100
الرنكة الشهية	62	15	10	3	100

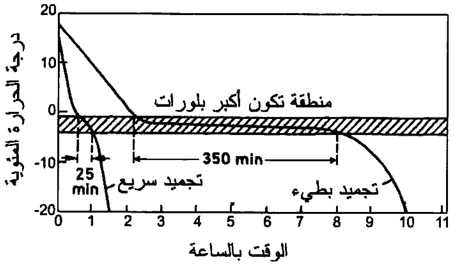
[a] كنسبة مئوية من الجزء الصالح للأكل.
[b] كنسبة مئوية من وزن السمكة ككل.

2.6.1.13 التبريد والتجميد Cooling and Freezing

يعد التبريد من أهم وسائل حفظ طزاجة[1] الأغذية وأكثرها عصرية لحفظ قيمة الغذاء وفائدته التغذوية يمكّن التبريد أساطيل الصيد من التطواف في المحيطات لعدة شهور بحثاً عن الأسماك ويزيد التبريد المخزون الاحتياطي للأسماك مما يجعل معامل تصنيعها أكثر اقتصادية وتتحسن استجابتها لسوق العرض والطلب. تتدهور حالة الأسماك عند حفظها على درجة 10°م سريعاً لذلك

[1] الطزاجة: كلمة مشتقة من الطازج وهي الطراوة والجدة والنقاء.

تكدس مخلوطة بالثلج على ظهر السفينة وقد يرشُ هذا الثلج بمواد مانعة لنمو البكتريا ويستعمل التجميد على ظهر السفينة للأسماك الكاملة (مع أحشائها أو منـــزوعة الأحشاء مسلوخة أو غير مسلوخة) ويتم عمل ذلك مع الأسماك المفلطحة والتونة والاسقمري والرنكة أو لشرائح الأسماك كما في (أسماك القد والحدوق والبلوق أو السمك الأحمر) ويستعمل التجميد السريع (−30 إلى −40°م) (قارن الشكل 5.13) حتـــى يمكن تجاوز مدى الحرارة الحرجة وهي بين −0.5 إلى −5°م بسرعة كبيرة. يزداد استعمال التجميد الصاعق بعيداً عن عمليات التجميد بالهواء والتجميد بيالملامسة، ولاسيما لتلك المنتجات الحساسة وعالية الجودة مثال القشريات.



الشكل 5.13: تتبع درجة الحرارة خلال عملية تجميد شرائح السمك

يتم استعمال تيار بارد من الهواء في التجميد بالهواء بأنظمة مختلفة الترتيب عادة تكون مستمرة العمل مثل (الانفاق وحزام الهواء اللّولبـــي). تضغط الأسماك عند استعمال التجميد بالملامسة بين صفيحتين مبردتين بسائل التبريد. تجزأ كتل الأسماك التـــي يحصل عليها بهذه الطريقة إلى الواح أو شرائح باستعمال المنشار الحزامي وتباع إلى المستهلك على هذه الحالة أو تلف بالخبز وتقلى قلياً أولياً (170°م)، 20 ثانية، وتستعمل قطع النفايات (8-12%) لصنع برغر السمك وما شابه من منتجات. يتلامس الغذاء مباشرة مع سائل التبريد مثل (النتروجين السائل، وثانـــي أوكسيد الفحم السائل) ملامسة فجائية وذلك مقارنةً مع نظام التبريد التقليدي، لأن الترتيب المكانـــي لأنظمة التجميد يتوافق أساسياً مع أنظمة التجميد بالهواء.

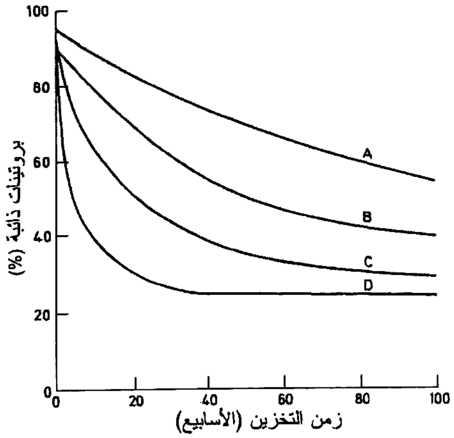
يرتبط كثير من المشاكل أثناء تجميد الأسماك مثل التستيل وفقد السائل، وتبدل اللون والزنخ بسبب فوق أكسدة الشحوم مما ينتج عنه فقد الوزن والمظهر الباهت والطعم التفه عديم النكهة ويجب تجاوز كل هذا باختيار التصنيع السليم. يجب أن تتم عملية التبريد في جو عال الرطوبة (90%) وهواء ساكن، ويقدم (الجدول 13.13) بعض البيانات عن خصائص بعض الأسماك المجمدة.

الجدول 13.13: فترة صلاحية الأسماك المجمدة، والقشريات والرخويات وتأثرها بدرجة حرارة التخزين

المنتج	فترة الصلاحية (شهر) عند		
	−18°م	−25°م	−30°م
الأسماك الدهنية	4	8	12
الأسماك غير الدهنية	8	18	24
الكركند، الإربيان وجراد البحر	6	12	15
السرطان	6	12	12
المحار	4	10	12

تتم إزالة حالة التجميد باستعمال تيار من الهواء المشبع ببخار الماء عند درجة 20-25°م أو يلجأ إلى الرش بالرذاذ. يجب أن تُصنع الأسماك مباشرة بعد إزالة حالة التجميد لأنها تفقد العصير سريعاً وتتلف إذ لوحظ نشاط لإنزيمات العضلات حتـــى عند −10°م وأن التخزين الطويل جداً أو عدم وجود تبريد كافٍ في حالة الأسماك الدهنية يؤدي إلى نكهة غير مرغوبة وسطح أصفر غير جذاب. وتستعمل لمنع تدهور الدهن مانعات الأكسدة والمركبات المساعدة لها مثل حمض الاسكوربيك والستريك إذ

ترجع التغيرات في قوام العضلات إلى تغيرات في ذوبانية البروتين (الشكل 6.13).



الشكل 6.13: التغيرات التـــي تحدث في ذوبان بروتين عضلات الأسماك نتيجة التخزين البارد (–14°م).
A: سمك موسى، B: الهلبوت C: كلب البحر، D: سمك القد. (بحسب *Connell*، 1964)

3.6.1.13 التجفيف Drying

يمكن حفظ السمك بالتجفيف الطبيعي في الشمس أو باستخدام تجهيزات التجفيف.

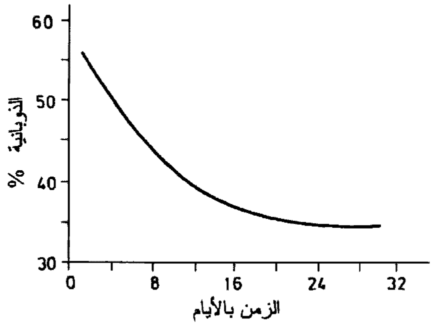
ينشر المخزون السمكي، وهو في المقام الأول من الأسماك غير الدهنية مثل (سمك القد، سمك البلوق saithe والحدوق وسمك اللنغ أو tuck، التـــي غالباً ما تسمى البَرْسَم cusk في أمريكا الشمالية) وتكون منـــزوعة الرأس، ومشقوقة وتم إخراج أحشائها، يُنشر في الهواء الطلق لتجف في هواء البحر (المحتوى المائي 12-18%). يتم انتاج هذ المنتج السمكي غير المملح أساساً في النرويج وايسلندا. هناك بديل آخر، السمك المقطع بالآلات، مقطوع الرأس والذيل والذي تم قص بطنه (السمك "المقصوص") يتم تمليحه، إما مباشرة أو في محلول ملحي، ومن ثم يمر خلال عملية التجفيف (المحتوى الملحي 18-20%، والمحتوى المائي < 40%). هذا في معظم الأحيان هو ما يتم مع سمك القد أو غيرها من الأسماك غير الدهنية في كندا والنرويج.

4.6.1.13 التمليح Salting

يتم الحصول على السمك المملح (كله أو أجزاء منه) عن طريق تمليح الأسماك الطازجة، المجمدة أو المجمدة بشدة. والملح هو أهم وأقدم مادة حافظة للأسماك. وإن فرك أو رش السمك بالملح أو الغمر في محلول ملحي، غالباً ما يتبعه التدخين، يسمى معالجة تمليح السمك curing. وإن التخليل في الخل قد يكون خطوة حفظ إضافية. تشمل المنتجات المملحة: الرنكة والأنشوفة، سمك البلوق، وسمك القد وسمك السلمون، والتونة، والبطارخ أو الكافيار. وينبغي أن يؤخذ في الاعتبار أنه إذا تم استخدام التمليح فقط كطريقة للحفظ دون مزيد من المعالجة (مثل matje، والسمك المنقع، والمنتجات المدخنة... إلخ)، فإنه لا تتوفر الحماية الكاملة من البكتريا لأن الكائنات الدقيقة المحبة للملوحة halophilic يمكن أن تتسبب في التلف. أما في التمليح الجاف، يوضع السمك والملح بالتناوب في أكوام مفتوحة والمياه المالحة الناتجة يمكن تسريبها. في التمليح الرطب، يوضع السمك في محاليل ملحية أعلى أو أقل تركيزاً. وفي السمك المملح بشدة، هناك ما لا يقل عن 20غ من الملح في 100غ من سائل الأنسجة؛ وفي السمك المتوسط التمليح محتوى الملح 12-20غ.

تمليح الرنكة له أهمية خاصة. وهناك رنكة البحر غير الناضجة معتدلة التمليح (8-10% NaCl)، والمقدد الاسكتلندي متوسطة التمليح، والرنكة المملحة بشدة، بتمليح جاف يصل إلى 25% NaCl. والرنكة أيضاً يتم إعدادها، وتمليحها وتعليبها،

سواء أفي عرض البحر أم على اليابسة. وفترة صلاحية الرنكة المملحة عدة أشهر. رنكة Matje (رنكة البحر غير الناضجة، وغالباً ما تسمى خطأ "السردين") يجب استهلاكها حالاً بعد خروجها من التبريد. التمليح قد يشكل منتجاً نهائياً، ولكنه غالباً ما يستخدم كنوع من الحفظ المؤقت والسريع، وينتج عنه منتجات نصف نهائية التـــي يتم تصنيعها في وقت لاحق من ذلك. بعد التمليح تمر الرنكة بعملية النضج التـــي تولد النكهة النموذجية. تدخل الإنزيمات المحللة للبروتين في السمك في عملية نضج الرنكة "المنظفة". وخلال التنظيف gibbing (أي عملية إزالة الخياشيم والأمعاء الدقيقة والمعدة)، والسائل المنوى (ذكور الأسماك) أو البطارخ (الأسماك الإناث) وأجزاء من pyloric cacea يتم الإبقاء عليها في الأسماك. هذه الأعضاء تفرز الأنزيمات التـــي تسهم في نضج السمك. إذا تمت إزالة جميع الاعضاء، لا يحدث النضج. يسبب التمليح انكماش الخلايا وتمسخ بروتينات العضلات، والذي يظهر نفسه في انخفاض الذوبانية (الشكل 7.13). وهذا يستخدم لتحويل كتلة مطحونة جيداً من لحم السمك منخفض الدهون إلى منتجات نهائية مكتنـــزة. ويتساوى في الاهمية مع الرنكة سمك القد المملح (سمك القد في المحيط الأطلنطي والمحيط الهادي وغرينلاند)، المملح جافاً أو في المحلول الملحي أو المقطع إلى شرائح أو المزال العظام، وأيضاً سمك البلوق المملح، بولاك (Dover hake)، وبعض أسماك المياه المالحة من النوع *Gadus*. البلم (الانشوفة) المملحة (البحر الأبيض المتوسط، أو الدول الاسكندنافية) هي أيضاً ذات أهمية.



الشكل 7.13: الانخفاض في ذوبانية البروتينات خلال تمليح سمك القد (بحسب *Tülsner*، 1994)
الإحداثي العمودي: S، الذوبانية (% من البروتين الكلي). الإحداثي السينـــي: مدة فعل NaCl.

5.6.1.13 التدخين Smoking

يتم الحصول على السمك المدخن من الأسماك الطازجة، المجمدة بشدة، المجمدة أو المملحة والتـــي يتم اعدادها بطرق مختلفة. يُعرض جميع جسم السمك أو أجزاء منه لدخان نشارة الخشب حديث التوليد.

يُنجز التدخين البارد بمدة 1-3 أيام تحت 25°م، وعموماً عند 18-25°م، وغالباً ما يتم استخدامه في حالة الأسماك الدهنية المطبوخة والناضجة (الرنكة ذات الحجم الكبير والسلمون وسمك القد وسمك التونة). هناك منتج يسمى "Buckling" وهو عبارة عن رنكة دهنية كبيرة، وأحيانا غير مقطوعة الرأس، تم تدخينها. ومنتجات Buckling الشهية المعلبة تصنع من الرنكة منـــزوعة الأحشاء. والرنكة المملحة المدخنة (نيوكاسل kipper) يتم الحصول عليها من الرنكة الدهنية الطازجة مع شق الظهر من الرأس إلى الذيل. والسمك الذي تم إعداده يملح بدرجة خفيفة ثم يدخن على البارد. يطلق في الولايات المتحدة مصطلح "Kipper" على المنتجات المدخنة تدخيناً ساخناً على الصوانـــي (مثل القد الأسود المملح المدخن). يتم تدخين السلمون المملح أو المجمد في أمريكا الشمالية، وفترة صلاحيتها أسبوعان.

يتم التدخين الساخن لمدة 1-4 ساعات في درجات الحرارة ما بين 70 و150°م. يتم استخدامه في حالة السمك بكل أجزائه، منـــزوع القشور أو منـــزوع الاحشاء مثل الرنكة (Buckling)، سمك بلح البحر ("Kieler Sprotten" في ألمانيا)،

سمك البلاّيس، السمك المفلطح، سمك الهلبوت (مع أو بدون الجلد)، والانقليس، والاسقمري والتونة وسمك الحدوق، والبياض (merlan)، سمك البلوق، وسمك القد والأسماك الحمراء (سمك الفرخ المحيطي)، وكلب السمك، وسمك الحفش والشاد. في هذه العملية، يتم طهي الأسماك بوساطة الطبخ الهوائي. وتحدد بعض الأماكن درجة حرارة لا تقل عن 85°م لقتل الكائنات الحية الدقيقة. وعلى خلاف السمك المدخن تدخيناً بارداً، السمك المدخن تدخيناً حاراً ليس له سوى فترة صلاحية محدودة 3-10 أيام، تلك التـــي يمكن تمديدها فقط من خلال التخزين البارد. إن الكافيار المدخن تدخينا حاراً (القد أو البلوق) موجود أيضاً. يتم إجراء التدخين في منشآت التدخين التـــي تتكون من مولد الدخان وغرفة التدخين. في هذه الغرفة، يتم تجفيف وطهي وتدخين السمك.

6.6.1.13 منتجات السمك المنقع، المقلي والمطبوخ Marinated, Fried and Cooked Fish Products

إن النقيع عبارة عن خل أو نبيذ، أو خليط من كليهما، وعادة ما يكون متبلاً ومملحاً، يتم نقع السمك فيه قبل استخدامه أو قبل تخليله وتخزينه لفترة طويلة. وتكون الأسماك المستخدمة طازجة، مجمدة بشدة أو مجمدة، أو السمك المملح كله أو أجزاء منه. التنقيع يُليّنُ الأنسجة العضلية دون المعالجة الحرارية. إن حفظ الأسماك عن طريق التخليل بهذه الطريقة يعتمد على الدور الذي يقوم به كلّ من الملح والخل. يطلق على الرنكة المعبأة في الخل، نقيعة الخل للتبسيط، وتمثل وجبة سمك ألمانية شائعة تعبأ في عبوات زجاجية للبيع بالتجزئة. ويمكن تعبئة السمك المخلل مع بعض خلاصات النباتات، والصلصات، والمرق، والكريمات، والمايونيز أو المنتجات ذات الصلة، أو أنه يمكن أن يغمر في زيت الطعام (على الرغم من أن السمك المعبأ في الزيت لا يسمى سمكاً مخللاً). وقد تحتوي بعض من هذه المنتجات مواد كيميائية حافظة.

تتم تعبئة الأسماك النقيعة في علب، أو أوعية زجاجية... إلخ، ويمكن التعامل معها بدون تعبئة. ومنقوع السمك ليس له سوى فترة صلاحية محدودة (تعد نصف محفوظة)، وحتـــى المواد الحافظة الكيميائية لا يمكن أن تمنع التحلل في النهاية. ويعد السمك النقيع من المشهيات "Kronsardines"، رنكة بسمارك، rollmops والرنكة المخللة.

تحضر منتجات الأسماك المقلية من أسماك تم إعدادها بطرق مختلفة، متبلة طازجة أو مجمدة بشدة أو مجمدة كلها أو أجزاء منها، مع أو بدون مزيد من التتبيل بالبيض وفتات الخبز (التركيبات المخيض، مثل"shake and bake"). يتم بعد ذلك تليينها بوساطة القلي، والخبز، والتحميص أو الشوي. تعبأ هذه المنتجات أو تعلب في وجود الخل، الصلصات، المرق أو زيت الطعام، وغالباً ما تضاف مادة كيميائية حافظة. ومن الأمثلة على هذه المنتجات القضبان السمكية المقلية المنقوعة، "Brathering"، "Bratrollmops"... إلخ.

يتم تجهيز المنتجات السمكية المطبوخة بطريقة مشابهة. ويتم التغريض عن طريق الطهي أو التبخير. ويتضمن التجهيز أيضاً استخدام الخل أو النبيذ، وإضافة الملح واستخدام مادة حافظة. ويمكن تقسية المنتجات المطبوخة، مع أو بدون المكونات النباتية، في صورة هلام (الرنكة في هلام) أو تعبئتها مع خلاصات، أو صلصات أو المرق. تشمل المنتجات السمكية المطبوخة منقوع الرنكة، rollmops بلحم الخنـــزير المقدد في هلام، والانقليس (كلب البحر) في هلام، أو المرق المصنوعة من لحوم سمك المياه المالحة المفتتة. إن التسييل الذي يحدث أحياناً لهلام السمك المطبوخ ("مرض الهلام") يشير إلى التحلل البروتينـــي الميكروبـــي.

7.6.1.13 سمك البلوق Saithe

سمك البلوق، وكثيراً ما يسمى سمك الفحم، كولي، البلوق أو سمك بوسطن الأزرق (الاسم التجاري "Dover hake")، يتم تجهيزها في صورة شرائح فيليه، ثم تمليحها، صبغها أو تلوينها، وتدخينها. ثم تقطع إلى شرائح أو قطع صغيرة وتغطى بزيت الطعام. هذا المنتج لديه فترة صلاحية جيدة.

8.6.1.13 الانشوفة Anchosen

تُصنع الانشوفة من الاسْبَرْطِ الصغير والرنكة الطازجة، المجمدة أو المجمدة بشدة، وتحفظ بالملح في وجود السكر المضاف أو السكريات المستمدة من تسكير النشا، وتتبل وتنضج بيولوجيا بنترات الصوديوم. وتضاف أيضاً النكهات. وتستخدم الأنزيمات المحللة للبروتين أيضاً لتعجيل النضج.

يمكن أن تعبأ الانشوفة في صلصة (مرق)، أو كريمات أو في زيوت الطعام، وتزخرف بالمكونات النباتية ويمكن إضافة مادة حافظة كيميائية. من أمثلة الانشوفة sild - فاتح الشهية، والرنكة المقطعة المتبلة. وsild- فاتح الشهية هو منتج يتكون من شرائح الفيليه المسلوخة من بلح البحر المتبل، ويملح ويعبأ في الخل والملح والسكر والتوابل.

9.6.1.13 المنتجات السمكية المبسترة Pasteurized Fish Products

إن المنتجات السمكية المبسترة المصنوعة من السمك الطازج، المجمد بشدة أو المجمد أو أجزاء منه لها فترة صلاحية، حتى بدون التخزين البارد، تصل إلى 6 أشهر على الأقل. هذه المنتجات تحضر بمعالجة السمك حرارياً لفترات طويلة في درجات حرارة أقل من 100°م. ثم توضع في وعاء مغلق بإحكام. هذه المنتجات تملح أو تنقع في الخل قبل البسترة.

10.6.1.13 المنتجات السمكية ذات فترات الصلاحية الطويلة Fish Products with an Extended Shelf Life

تصنع المنتجات السمكية المعلبة ذات فترات الصلاحية الطويلة من السمك الطازج، المجمد بشدة أو المجمد سواء أكان السمك بأكمله أم أجزاء منه. إن فترة الصلاحية التي لا تقل عن سنة واحدة بدون التخزين البارد الخاص يمكن تحقيقها عن طريق المعالجة الحرارية المناسبة في أوعية لا تسمح بمرور الغاز.

هذه المنتجات ذات فترات الصلاحية الطويلة يمكن أن تحفظ عادة إلى مدة طويلة (عملياً حوالي 5 سنوات). يجب اختيار مواد خاصة تصنع منها العلب عندما يتم تعليب السمك مع العناصر المسببة للتآكل مثل الطماطم أو صلصة الخردل والخل أو عصير الليمون. وتكون العلب عادة مصنوعة من صفيح مطلي بالورنيش أو من الألومنيوم الخامل.

إن المنتجات ذات فترات الصلاحية الطويلة تكون موجودة في العصير الناتج من السمك نفسه أو في الزيت المضاف اليها، أو في بعض من الصلصة أو القشدة (مثل "السردين" البلشار، *Sardina pilchardus*، يعبأ في زيت الزيتون أو الصويا، أو خردل الطماطم، أو عصير الليمون). وأيضاً يوجد معجون السمك، وكرات اللحم أو "Frikadellen" (ألمانيا)، أي لحم السمك الأبيض في صورة كفتة باستخدام الدقيق والبيض والتوابل، ويتم بعد ذلك تحميصها، وقليها بشدة وتكون جاهزة للتقديم، كمشهيات، وسلطة سمك. هذه المنتجات المذكورة مؤخراً تعلب أو تعبأ في عبوات زجاجية، ويمكن ان تعبأ في ظل جو متحكم به.

11.6.1.13 سوريمي، كامبوكو Surimi, Kamboko

إن سوريمي هو محلول مركز من بروتينات العضلات غير الذوابة (حوالي 20%). ويشكل مادة هلامية صلبة متماسكة مع الماء (حوالي 80%)، والذي يتصلب عند التسخين. ويتم إنتاجه كالتالي: يطحن لحم السمك عند 5-10°م ويتم استخلاص المواد منه بوساطة الماء حتى يتبقى فيه فقط الميوزين، والأكتين، والاكتوميوزين وكميات صغيرة من الكولاجين. وإن إضافة الباراميوزين (قارن 2.2.4.1.13) تُكثف بنية الهلام. ويُضاف النشا (حوالي 5%) عند تجهيز السوريمي لتحويله إلى كامبوكو وبياض البيض، ومحسنات النكهة، وملونات، والمواد التي تعطي الرائحة، في محاولة لتقليد الكابوريا أولحم بلح البحر. ويتصلب الخليط الناتج بتمسخ البروتينات أولاً عند 40-50°م ثم عند 80-90°م ويمكن استعمال البثق لعمل منتج له بنية ليفية.

12.6.1.13 البيض والحيوانات المنوية للسمك Fish Eggs and Sperm

1.12.6.1.13 الكافيار Caviar

إن بيض (بطارخ) سمك الحفش المجهزة تجهيزاً خاصاً تُسمى الكافيار. يتم فصل البطارخ ("البطارخ الصلبة") من غدة المبيض للسمك. ويتم غسل البطارخ في المياه الباردة، وتملح وتترك لتنضج حتـــى تصبح شفافة. ثم تصفى من وحل المحلول الملحي، ويتم تسويقها في سوق الجملة في أوعية زجاجية أو معدنية صغيرة أو في براميل. ويتم بسترة الكافيار أحياناً. وهناك نوعان أساسيان يتم تسويقهما: الكافيار المحبب، حيث يتم فصل البيض بسهولة من البطارخ، والكافيار المضغوط، حيث يتم إزالة غشاء المبيض والسوائل الزائدة عن طريق الضغط اللطيف. يصنع الكافيار من أنواع مختلفة من سمك الحفش (الدلفين الأبيض، وstoer أو sevruga). وعندما يتم تمليح بطارخ هذه الانواع من سمك الحفش التـــي يتم صيدها في الشتاء تمليحاً معتدلاً (أقل من 6% NaCl)، ينتج كافيار ذو جودة عالية يسمى "Malossol". الكافيار الأثمن يصنع من الدلافين البيضاء (الأكبر في الأنواع الثلاثة لسمك الحفش المذكورة).

يتم الحصول على الكافيار المضغوط من جميع الأنواع، أما كافيار سمك السلمون (مثل كافيار امور وكيتا من بطارخ سلمون سيبيريا) فتتم معالجته باستخدام أقل من 8.5% ملح. أما كافيار السمك الأبيض الأمريكي هو خليط من بطارخ سمك السلمون والسمك الأبيض، وسمك الشبوط وبعض أنواع الأسماك. ويصنع الكافيار الاسكندنا في من سمك القد وlumpfish.

إن كافيار سمك الحفش رمادي أو بنـــي أو أسود اللون، أما كافيار السلمون فأحمر مصفر أوأحمر. يتم استيراد معظم الكافيار من روسيا وإيران (كافيار بحر قزوين). ولانه يتحلل بسهولة يجب أن يحفظ بارداً. إن سمك الحفش الأبيض متوسط الحجم ويمكن أن ينتج عنه 15-20 كغ من الكافيار.

2.12.6.1.13 بدائل الكافيار Caviar Substitutes

تُصنع بدائل الكافيار من بطارخ أنواع مختلفة من أسماك البحر وأسماك المياه العذبة. تنتج ألمانيا كافيار lumpfish المصبوغ (lumpsuckers)، وكذلك كافيار سمك القد والرنكة. ويتم تحميض البطارخ، تمليحها، تتبيلها، صبغها باللون الأسود، وتعالج بصمغ التراجاكانث، وأحياناً يتم إضافة مادة حافظة.

3.12.6.1.13 الحيوانات المنوية للأسماك Fish Sperm

إن الحيوانات المنوية السمكية هي نتاج للغدد التناسلية لذكور الأسماك وغالباً ما تسمى السائل المنوى أو البطارخ الناعمة. أما الحيوانات المنوية المملحة من أسماك البحر، وأسماك المياه العذبة، وخصوصا الرنكة، فهي الأكثر شيوعاً في الأسواق.

13.6.1.13 بعض المنتجات السمكية Some Other Fish Productsأ

وتشمل المنتجات الغذائية والتوابل المشتقة من نواتج حلامات بروتين الأسماك: الانسولين من بنكرياس سمك القرش؛ والبروتينات المستخرجة من قطع فيليه سمك المياه المالحة؛ ومسحوق السمك الذي يُستخدم كعلف للحيوانات صغيرة السن والدواجن وأسماك البحيرات، وأخيراً، دهون (زيوت) السمك، كما هو مذكور في 2.1.3.14. وهناك أهمية متزايدة لإنتاج مركزات بروتين السمك، وعند الضرورة، منتجاهما المعدلة (قارن 2.3.6.4.1 والجدول 44.1).

2.13 الحيتان Whales

إن الحوت هو في الحقيقية حيوان ثديي وليس سمكة، ولكن ستتم تغطيته هنا. الحوت الازرق (*Balaenoptera muculus*) وحوت الزعنفة الظهرية (*B. physalus*). هما أكثر الحيتان أهمية، وينمو كل منهما حتـــى يصل إلى طول 30م وإلى 150 طن في الوزن. وأيضاً يتم صيد الحوت الأحدب (*Megaptera nodosa*)، وحوت العنبر (*Physeter macrocephalus*) وحوت ساي (*Balaenoptera borealis*). تشبه لحوم الحيتان إلى حد كبير لحوم الطرائد الكبيرة أو لحوم البقر. وتملك هذه الحيتان أليافاً عضلية خشنة وطويلة مرتبة في صورة حزم ولونها رمادي محمر. ويتأثر لون اللحم بعمر الحوت، وربما يكون أحمر لامعاً أو أحمر غامقاً، بينما لحوم الحوت المجمدة تصبح سوداء أو بنية داكنة. يجعل التجميد ملمس اللحم خشناً وصلباً. إن اللحوم الطازجة لها نكهة ممتعة ولكن، نظراً لمعدل أكسدة الدهون السريع، فان فترة صلاحيتها قصيرة جداً. ولهذا السبب فان لحوم الحيتان لا تقبل بسهولة من قبل تجار الجملة في سوق المواد الغذائية وتجارة التجزئة. ويتم أيضاً انتاج مستخلصات لحوم الحيتان (قارن 2.3.7.12).

3.13 القشريات Crustaceans

لا تملك القشريات عموداً فقرياً، وجسمها مقسم إلى أقسام، كل قسم يحمل زوجاً من الأرجل المفصلية. ويغطي الجسم ويحميه قشرة أو صدفة تشبه الدرع. وتشمل القشريات كلا من الجمبري (القريدس)، وجراد البحر (وتسمى أيضاً سرطان السمك) والكابوريا (السلطعون) (مثل كابوريا المياه العذبة وكابوريا الشاطئ الأخضر الصالحة للأكل) وجراد البحر. البيانات التركيبية في (الجدول 14.13).

الجدول 14.13: متوسط التركيب الكيميائي للقشريات والرخويات

القشريات/الرخويات	الرطوبة[a]	البروتين[a]	الدهون[a]	المعادن[a]	الجزء الصالح للأكل[b]
الجمبري (القريدس)	78	19	2	1.4	41
سرطان البحر	80	16	2	2.1	36
جراد البحر	83	15	0.5	1.3	23
المحار	83	9	1.2	2.0	10
محار مروحي	80	16	0.1	1.4	44
بلح البحر	83	10	1.3	1.7	18

[a] كنسبة مئوية من الجزء الصالح للأكل.
[b] كنسبة مئوية من وزن السمكة ككل.

1.3.13 الجمبري "الروبيان أو القريدس" Shrimps

إن أنواع الجمبري الأكثر أهمية هي الجمبري البنـــي من بحر الشمال (*Crangon crangon*)، وجمبري بحر البلطيق (*Palaemon adspersus fabricii*)، وجمبري أعماق البحار (*Pan-dalus borealis*) والأنواع الأكبر حجماً في المياه الاستوائية، مثل الجمبري البرازيلى الازرق (*Penaeus* spp.) أو الجمبري الملكي الاحمر (*Hymenopenaeus robustus*). الأنواع الأكبر تسمى قريدس.

يتم تسويق الجمبري بعد فترة وجيزة من صيده في صورة من الصور التالية: حي، أو طازج بالقشور، أو بالرأس أو بدون الرأس، أو مطبوخ في محلول ملحي، أو مطبوخ بدون القشور. فترة صلاحيتها قصيرة جداً. ويباع الجمبري أيضاً معلباً، أو مجمداً بشدة أو كمستخلص أو مكون سلطة. يسخن الجمبري المعلب (يبستر) عند 80-90°م فقط حتـــى لا تتأثر نكهته، وبالتالي، فهي منتجات نصف محفوظة وفترة صلاحيتها محدودة.

2.3.13 الكابوريا "السلطعون، سرطان" Crabs

تعيش الكابوريا في المياه الضحلة أو العميقة على طول ساحل البحر أو في المياه العذبة. الكابوريا الزرقاء (*Call-inectes sapidus*) هي الكابوريا الأكثر شيوعاً في الساحل الأطلنطي لأمريكا الشمالية. ومن الأنواع الهامة كابوريا الشاطئ الاخضر؛ والكابوريا الصالحة للأكل في أوروبا (*Cancer pagurus*)، التـــي تعيش في المياه الضحلة الرملية؛ وكابوريا الملك في ألاسكا (*Pralithodes camchaticus*)، التـــي تسمى أيضاً الكابوريا اليابانية؛ وكابوريا دونجينيس (*Cancer magister*) في المياه الضحلة من كاليفورنيا إلى الاسكا. هذه الانواع من الكابوريا تختلف في شكل وحجم مخالبها الكبيرة، ولكن ليس لديها جميعا ذيل. ويختلف لون وشكل الجسم، وتختلف في قدرتها على السباحة، أو الجري في الممرات.

تكون الكابوريا في ألذ طعم لها عندما تسقط قشرتها والقشرة الجديدة لم تتصلب بعد، ويتم تسويقها ككابوريا لينة. تباع الكابوريا في الصور التالية: حية، وطازجة، ومجمدة ومعلبة. إن معجون الكابوريا والحساء المعلب وكعك الكابوريا مثلها مثل كعك السمك المقلي بشدة هي أطعمة بحرية شهية. ويعنـــي في التجارة، مصطلح لحم الكابوريا حم العضلات البيضاء، ويكون لونها أحمر فقط في عضلات الارجل والمخلب، ويمكن تمييزها عن لحوم الكابوريا البنية التـــي يتم الحصول عليها من الكبد والغدد التناسلية للكابوريا. هذه الأخيرة عادة ما يتم تجهيزها في صورة معجون الكابوريا. جميع منتجات الكابوريا فترة صلاحيتها محدودة.

3.3.13 سرطانات البحر "الكركند" Lobsters

إن سرطان البحر الاوروبـــي (*Homarus gammarus*) الذي يتم صيده من المحيط الأطلنطي هو الأكبر في أوروبا. ويصل طوله إلى 35-90 سم، والحد الأقصى للوزن 10 كغ. ومناطق صيده الرئيسية هي هلجولاند، والساحل الشمالي والغربـــي لأوروبا والبحر المتوسط والبحر الأسود. وألذ لحوم سرطان البحر هي لحم قشرة الصدر. إن سرطان البحر الامريكي أو الشمالي (*Homarus americanus*) قريب جداً من سرطان البحر الأوروبـــي. يتم تسويق سرطان البحر في الصور التالية: حياً (يبقى حياً حتـــى 36 ساعة بعد الصيد)، مسلوقة كلها، أو معلبة كلحم مطبوخ في عصيره الخاص أو كحساء (كريم سرطان البحر، حساء سرطان البحر). ويتوفر أيضاً معجون سرطان البحر. يغير طبخ سرطان البحر لونه إلى الأحمر. ويشمل تغير اللون افراز استاكسانثين من أوفوفيردين، وهو بروتين ملون لونه بنـــي اخضر (قارن 2.1.4.8.3).

إن سرطان البحر النرويجي (*norvegicus Nephrops*؛ يسمى أيضاً Langoustine) أيضاً ينتمي إلى عائلة سرطان البحر. ويتم تسويقه طازجاً ومجمداً، ونصف محفوظ، كما هي الحال في السلطة، أو معلباً، كما هي الحال في الحساء، والمعجون، أو اللحم المملح تمليحاً معتدلاً في عصيره الخاص.

4.3.13 جراد البحر Crayfish, Crawfish

إن جراد البحر عبارة عن قشريات تعيش في المياه العذبة ويعد طعاماً شهياً في أوروبا. ينتمي جراد البحر الرئيسي في أوروبا إلى Astacus spp (Astacus astacus أو *fluviatilis*). وألذ لحم لها يكون في مايو – اغسطس (آيار– آب) عندما تسقط قشرتها والقشرة الجديدة لا تزال لينة. أما جراد البحر .*Cambarus* spp الذي يعيش في المياه العذبة يوجد في الجزء الشرقي من أمريكا الشمالية. وجراد البحر الاسترالي ينتمي إلى *Enastacus serratus*.

يموت جراد البحر عندما يسقط في الماء المغلي. حيث يعقص ذيلها – وهذه علامة على إنها طبخت طازجة أو حية. ولمعرفة تغير اللون أثناء الطهي انظر أعلاه (قارن 3.3.13).

تشمل أنواع جراد البحر التـــي تعيش في المياه المالحة Palinurus، Panulirus وJasus. وأهم أنواع جراد البحر التـــي

تعيش في المياه المالحة هي سرطان البحر الشوكي الاوروبـــي (*Palinurus vulgaris*)، ونظيره في ساحل المحيط الهادي لأمريكا الشمالية (*Panulinus interruptus*) وأنواع أخرى من أفريقيا واستراليا واليابان. سرطان البحر الشوكي الاوروبـــي يبلغ طوله 30-40 سم، ويصل وزنه إلى 6 كغ، وله أرجل أمامية بدائية في شكل مخالب حادة وقشرة كثيرة العقد تغطي الجسم. غالباً ما يتم صيده في البحر الأبيض المتوسط، والسواحل الغربية والجنوبية لانكلترا، وعلى امتداد ساحل ايرلندا. إن سرطان البحر الصخري (*Jasus lalandei*) وجراد البحر الأبيض المتوسط (*Palinurus elephas*) متوفرة أيضاً في الأسواق الأوروبية. إن لحوم هذه الكائنات خشنة وليفية ولونها أصفر أو أحمر مصفر.

يتم تسويق جراد بحر المياه العذبة والمالحة طازجاً حياً، نيئاً أو مطبوخاً، ومعلباً في أشكال مختلفة: لحم، وزبدة (لحوم سبق طبخها تخلط مع الزبدة)، وحساء ومساحيق حساء وخلاصة حساء (عبارة عن زبدة جراد بحر الماء المالح، متبلة، مملحة ومخلوطة مع الدقيق) وحساء (ابيسك) جراد البحر الدسم (purée بالفرنسية أو حساء دسم من جراد البحر وسرطان البحر).

4.13 الرخويات Mollusks (*Mollusca*)

1.4.13 الرخويات ذوات المصراعين Mollusks (*Bivalvia*)

تشمل الرخويات ذوات المصراعين البطلينوس والمحار، وبلح البحر والمحار المروحي. إن المحارة الشائعة (وتدعى أيضاً الواطنة المسطحة أو المحارة الأوربية وبلح البحر الشائع هي أكثر الرخويات استعمالاً في التصنيع على الغالب).

إن المحار (*Ostreidae*، مثل المحار الأوروبـــي *Ostrea edulis*) يعيش في مستعمرات على طول ساحل البحر أو ضفاف النهر، أو تزرع في الأحواض ("مزارع المحار") التـــي غالباً ما تكون متصلة بالبحر. يباع المحار عادة مقشوراً بدون الصدف. وتستهلك فقط عضلات المقرب (القريبة من المحور)؛ أما الخياشيم المطوية والجهاز الهضمي فيتم التخلص منها. يستخدم بالإضافة إلى المحار العادي، المحار البرتغالي (*Gryphea angulata*) ومحار النقطة الزرقاء الامريكي (*Crassostrea virginica*)، غالباً في التعليب، هي أيضاً ذات أهمية. أفضل اللحم يتم الحصول عليه من المحار عندما يتم حصادها في عمر 3-5 سنوات، وأعلى جودة عند حصادها بين سبتمبر وأبريل (ايلول ونيسان) (هناك قول قديم: المحار ينبغي أن يؤكل في الأشهر التـــي تحتوي حرف "r" في أسمائها).

يعيش بلح البحر الأزرق (*Mytilus edulis*) في المياه العذبة الرملية الضحلة، في حين يعيش بلح بحرالماء المالح في مياه المحيط أو يزرع في برك أو بحيرات. يبلغ طول الصدفة 7-15 سم، لونها أسود مزرق ولحم الجسم مصفر. اللحم غنـــي بالبروتين (16.8%) وأيضاً بفيتامين A وفيتامين B المركب. يؤكل اللحم مطبوخاً، مقلياً أو منقوعاً. إن أكبر مناطق نمو بلح البحر في المانيا هي خليج كييل وجزر الفريزيان الشرقية.

بالإضافة إلى بلح البحر الازرق، هناك أنواع كثيرة من بلح البحر التـــي تؤكل، ومعظمها معلبة في زيت نباتـــي، مثل اسكالوب كيب كود أو خليج باسيفيك (*Pectinidae*) والقواقع (*Cardidae*).

يتم تسويق بلح البحر بسبب تلفه السريع، حياً أو معلباً، فهو يؤكل بعد فترة وجيزة من صيده أو بعد فتح العلبة، ويتم تجنبها في المواسم الدافئة. وعلاوة على ذلك، ينبغي أن تأتـــي من المياه الصافية غير الملوثة.

2.4.13 القواقع Snails

إن القواقع رخويات ذات مصراع واحد، أي لديها صدفة واحدة فقط، ملفوفة. وتؤكل بشكل مفضل في ايطاليا وفرنسا وألمانيا، وهي على وجه الحصر تقريـــباً من نوع قوقع الحديقة الكبيرة (*Helix pomatid*). أحياناً يتم جمع القواقع برياً على نحو

كبير في جنوب ووسط ألمانيا وفي فرنسا، ولكن معظمها يتم توفيره من قبل بساتين القواقع وأراضي التغذية حيث تكون أوراق الخس والكرنب هي مصدر الغذاء، أو في الاقبية الرطبة الظليلة، حيث تستخدم نخالة القمح وأوراق الخضروات الورقية (مثل الكرنب) كغذاء. تعد لحومها طعاماً شهياً. لأن فترة صلاحية اللحوم محدودة جداً، يتم تسويق القواقع حية (مع وجود الصدفة) أو معلبة. وتقلى القواقع البحرية من مختلف الأنواع، أو تطبخ بالبخار، أو تخبز أو تطبخ في الحساء، وتعد أيضاً وجبة شهية.

3.4.13 الأخطبوط، والسبيدج، والحبار Octopus, Sepia, Squid

إن الأخطبوط، والسبيدج والحبار (*Cephalopoda*) هي رخويات لينة الجسم لها ثمانية أو عشرة أذرع، وبدون صدفة خارجية.

يتم صيد السبيدج (*Sepia officinalis*)، والحبار (*Loligo loligo*) والأخطبوط أو السمكة الشيطانية (*Octopus vulgaris*) في منطقة البحر الأبيض المتوسط، غالباً في إيطاليا، وأنحاء من العالم (المحيطين الأطلنطي والهادي، مثل بَوْلَب* أمريكا الشمالية، وأنواع *Polypus* اليابانية... إلخ). ويتم استهلاكها مقلية بشدة في الزيت، ومخبوزة، ومطبوخة في النبيذ، ومخللة في الخل بعد غليها، ومطبوخة في الحساء، في السلطات، ومطهية أو معلبة.

5.13 السلاحف Turtles

إن السلاحف البحرية، سلاحف المستنقعات (بالنسبة لسلاحف المياه العذبة الاميركية) هي زواحف لها صدفة تستخدمها كـ "بيت". يتم صيد السلاحف البحرية الخضراء وذات الرأس الكبيرة تجارياً من أجل لحومها. تؤكل السلاحف في ألمانيا غالباً في الحساء. إن لحوم ما يسمى حساء السلاحف (*Chelonia mydas*) لونها أحمر فاتح إلى أحمر لامع، ويتم تسويقها معلبة. ويحضر حساء السلاحف المقلد أو المزيف من الأجزاء الصالحة للأكل من رؤوس العجول وليس له علاقة بالسلاحف ما عدا الاسم.

6.13 أفخاذ الضفادع Frogdrums

يباع الجزء الفخذي (frogdrum) من أرجل الضفدعة المفصلية كطعام شهي. وإن أنواع الضفادع التـــي تؤخذ أفخاذها هي: الضفدعة الكبيرة (*Rana catesboniand*)، الضفدع الفهد (*Rana pipiens*) وأنواع (*Rana arvalis*، *Rana tigrena*، *Rana esculenta*). إن لحمها ناعم الملمس، أبيض اللون ولذيذ، ولكن فترة صلاحيته محدودة للغاية لأنها تتلف بسرعة. وتؤكل أفخاذ الضفادع مطبوخة، محمرة أو مطهية في حساء.

7.13 المراجع

Borgstrom, G. (Ed.): Fish as food. Vol. I–III. Academic Press: New York. 1961–1965

Connell, J.J.: Fish muscle proteins and some effects on them of processing. In: Proteins and the reactions (Eds.: Schultz, H.W., Anglemier, A.F.), p. 255, AVI Publ. Co.: Westport, Conn. 1964

Connell, J.J. (Ed): Advances in fish science and technology. Fishing New Books Ltd: Farnham, Surrey, England. 1980

Feeney, R.E., Yin Yeh: Antifreeze proteins from fish bloods. Adv. Protein Chem. *32*, 191 (1978)

Fernandez, M., Mano, S., Garcia de Fernando, G.D., Ordonez, J.A., Hoz, L.: Use of β-hydroxyacyl-CoA-dehydrogenase (HADH) activity to differentiate frozen from unfrozen fish and shellfish. Eur. Food Res. Technol. *209*, 205 (1999)

Habermehl, G.: Gift-Tiere und ihre Waffen. 2. edn., Springer-Verlag: Berlin. 1977

Lindsay, R.C.: Fish flavors. Food Reviews International *6*, 437 (1990)

* بَوْلَب: اسم يطلق على أشكال من الحيوانات المائية البسيطة كالمرجان (المدقق العلمي).

8, 258 (1997)
Sikorksi, Z.E., Sun Pan, B., Shahidi, F.: Seafood proteins. Chapman & Hall, New York, 1994
Tülsner, M.: Fischverarbeitung. Band 1. Rohstoffeigenschaften und Grundlagen der Verarbeitungsprozesse. Behr's Verlag, Hamburg, 1994
Venugopal, V., Shahidi, F.: Structure and composition of fish muscle. Food Rev. Int. *12*, 175 (1996)
Whitfield, F.B.: Flavor of prawns and lobsters. Food Reviews International *6*, 505 (1990)
Ludorff, W., Meyer, V.: Fische und Fischerzeugnisse. 2. edn., Verlag Paul Parey: Berlin. 1973
Milo, C., Grosch, W.: Changes in the odorants of boiled Salmon and cod as affected by the storage of the raw material. J. Agric. Food Chem. *44*, 2366 (1996)
Multilingual dictionary of fish and fish products (prepared by the OECD), 2nd edn., Fishing News Books Ltd., Farnham, Surrey, England. 1978
Olafsdottir, G. et al.: Methods to evaluate fish freshness in research and industry. Trends Food Sci. Technol.

14. الدهون والزيوت المأكولة Edible Fats[1] and Oils

1.14 مقدمة Foreword

يتألف معظم الدهون والزيوت من ثلاثي أسيل غليسيريدات (يشار إليها حديثاً باسم ثلاثي أسيل غليسيرول، قارن 1.3.3)، وهي تختلف في ما تحويه من الحموض الدهنية إلى مدى معين، مع مكونات أخرى تكون أقل من 3% من الزيوت والدهون وهي الجزء غير المتصبن (قارن 8.3)، بالإضافة إلى عدد من الشحوم الأخرى مثل أثار من الحموض الدهنية الحرة وأحادي وثنائي أسيل غليسيرول.

ويشير المصطلح "دهن" إلى مادة جامدة في درجة حرارة الغرفة في حين يشير زيت إلى سائل. وهذه التسمية هي في الحقيقة غير دقيقة، لأن درجة القساوة تعتمد على المناخ، وإن كثيراً من الدهون ليس بالمادة الجامدة ولا السائلة، ولكنها شبه جامدة. ومع ذلك، سيحافظ على استعمال هذين المصطلحين اللذين يعتمدان على اتساق القوام.

2.14 بيانات الإنتاج والاستهلاك Data on Production and Consumption

يختصر الجدول 0.14 إنتاج البذور الزيتية والمحاصيل الأخرى، ويلاحظ في الجدول 1.14 أن إنتاج الدهون النباتية قد تضاعف منذ فترة ما قبل الحرب العالمية الثانية، فقد ارتفع إنتاج زيت فول الصويا ارتفاعاً واضحاً منذ عام 1964 مع زيت النخيل وعباد الشمس وزيت بذرة اللفت، وإن زيت فول الصويا والزبدة ودهن الخنـــزير هي الأكثر إنتاجاً في ألمانيا الاتحادية (الجدول 1.14). وقد ارتفع في ألمانيا الاستهلاك السنوي للفرد في السنوات الأخيرة من الزيوت النباتية (الجدول 2.14).

3.14 منشأ الدهون الفردية والزيوت Origin of Individual Fats and Oils

1.3.14 دهون الحيوان Animal Fats

1.1.3.14 دهن الحيوانات الداجنة Land Animal Fats

تعد الدهون المخزنة في الأعضاء الدهنية للحيوانات الداجنة كالبقر والخنازير مع دهن الحليب، التـــي تمت تغطيتها في الفصل العاشر، مواد أولية خام لإنتاج الدهون. ولا يوجد دور يعتد به للأغنام في هذا الصدد. ويدل الجدول (3.14) أن الحموض الدهنية الرئيسية الثلاثة هي أولييك، ستياريك، بالميتيك.

هذا وتجدر الملاحظة بأن تركيب الحموض الدهنية لكل دهن وحده قد يختلف جداً عن الآخر. لأن تركيب الدهون في الحيوانات الداجنة يتأثر بنوع الحيوان وعرقه وعلفه. وإن تركيب دهون النبات يعتمد على الطراز وبيئة النمو، أي على المناخ والموقع الجغرافي للبذور الزيتية أو ثمرة النبات (قارن الفقرة 5.1.3.3). ولذلك فإن القيمة الوسطى هي الموضوعة في الجداول الآتية التـــي تتناول تركيب الحموض الدهنية.

---

[1] عُولج موضوع الزبدة في الفصل 3.2.10.

الجدول 0.14: إنتاج البذور الزيتية الرئيسية 2006 (1,000)[a]

القارة	بذور زيت الخروع	بذور عباد الشمس	بذور اللفت	بذور السمسم
العالم	1140	31,332	48,974	3337
أفريقيا	35	868	95	976
أمريكا الوسطى	1	–	–	54
أمريكا الشمالية	–	1118	9823	–
أمريكا الجنوبية والكاريبية	107	4218	228	153
أسيا	998	5325	21,421	2207
أوروبا	1	19,709	16,963	1
أوقانوسيا	–	95	444	

القارة	بذور الكتان	بذور عصفر	بذور القطن	جوز الهند
العالم	2570	583	44,173	5370
أفريقيا	161	11	2887	194
أمريكا الوسطى	–	72	219	208
أمريكا الشمالية	1321	89	6666	–
أمريكا الجنوبية والكاريبية	70	90	2513	263
أسيا	764	356	30,665	4714
أوروبا	245	1	597	–
أوقانوسيا	10	36	844	198

القارة	بذرة النخيل	زيت النخيل	زيتون	زيت زيتون
العالم	10,641	37,291	16,926	2710
أفريقيا	1685	2359	2636	340
أمريكا الوسطى	164	503	13	1
أمريكا الشمالية	–	–	45	–
أمريكا الجنوبية والكاريبية	599	1791	193	24
أسيا	8256	32,755	2536	285
أوروبا	–	–	11,493	2060
أوقانوسيا	101	386	23	–

الدولة	بذر زيت الخروع	الدولة	بذر عباد الشمس	الدولة	بذر اللفت
الهند	730	الاتحاد الروسي	6753	الصين	12,649
الصين	240	أوكرانيا	5324	كندا	9105
البرازيل	92	أرجنتين	3798	الهند	8130
أثيوبيا	15	الصين	1820	ألمانيا	5337
تايلاند	11	رومانيا	1526	فرنسا	4144
باراغوي	11	فرنسا	1440	المملكة المتحدة	1870
فيتنام	5	بلغاريا	1197	بولندا	1652
جنوب أفريقا	5	هنغاريا	1165	جمهورية تشيك	880
فلبين	4	الهند	1120	الولايات المتحدة	718
انغولا	4	تركيا	1118	الاتحاد الروسي	522
المجموع[b] (%)	98	المجموع[b] (%)	80	المجموع[b] (%)	92

الجدول 0.14: يتبع

الدولة	بذور السمسم	الدولة	بذور الكتان	الدولة	بذور العصفر
الصين	666	كندا	1041	الهند	230
الهند	628	الصين	480	الولايات المتحدة	87
مينمار	580	الولايات المتحدة	280	كازخستان	75
السودان	200	الهند	210	مكسيك	72
اوغاندا	166	أثيوبيا	128	أستراليا	36
اثيوبيا	160	أرجنتين	54	الصين	30
نيجيريا	100	بنغلادش	50	أرجنتين	18
بنغلادش	50	المملكة المتحدة	49	كيرجزستان	14
بارغواي	50	فرنسا	43	أثيوبيا	6
تنــزانيا	48	الاتحاد الروسي	36	تنــزانيا	5
المجموع (%)[b]	79	المجموع (%)[b]	92	المجموع (%)[b]	98

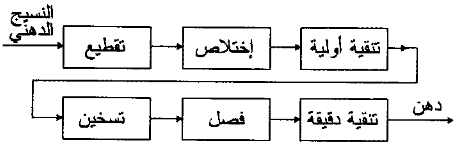
الدولة	بذور القطن	الدولة	جوز الهند	الدولة	بذور النخيل
الصين	13,460	فيليبين	2200	ماليزيا	4125
الهند	7128	اندونيسيا	1310	اندونيسيا	3860
الولايات المتحدة	6666	الهند	750	نيجيريا	1250
الباكستان	4065	فيتنام	243	تايلاند	191
أوزباكستان	2376	مكسيك	204	كولومبيا	178
برازيل	1785	سيرلانكا	65	برازيل	122
تركيا	1350	تايلاند	65	أكوادور	95
استراليا	844	ماليزيا	51	كاميرون	75
سوريا	664	موزامبيق	46	ساحل العاج	74
اليونان	520	ساحل العاج	45	الصين	62
المجموع (%)[b]	88	المجموع (%)[b]	93	المجموع (%)[b]	94

الدولة	زيت النخيل	الدولة	الزيتون	الدولة	زيت الزيتون
اندونيسيا	15,900	اسبانيا	5032	اسبانيا	955
ماليزيا	15,880	ايطاليا	3424	ايطاليا	627
نيجيريا	1287	اليونان	2661	اليونان	439
كولومبيا	711	تركيا	1600	تونس	205
تايلاند	685	تونس	1000	سوريا	130
ساحل العاج	330	المغرب	750	تركيا	90
الإكوادور	291	سوريا	501	المغرب	85
الصين	230	الجزائر	365	الجزائر	32
الكونغو	175	مصر	310	الأردن	27
الهندوراس	175	البرتغال	267	البرتغال	26
المجموع (%)[b]	96	المجموع (%)[b]	94	المجموع (%)[b]	97

[a] فول الصويا والفول السوداني قدمت في الجدول (1.16)

[b] الإنتاج العالمي = 100%

إن استعادة دهن الحيوان ليست محدودة بجدر الخلايا أو النسيج الداعم وهذا بخلاف مردود الزيت من النسج النباتية. ويحتاج إلى التسخين فقط لتحرير الدهن من النسيج الدهنـــي (الإختِلاَص الجاف أو الرطب بالماء الساخن أو البخار). لأن الدهن يتمدد عند التسخين ويؤدي إلى تمزيق خلايا النسيج الدهنـــي، وينساب إلى الخارج حراً. وفصل الدهون الأخرى هو عملية بسيطة ولا يعتريها مشاكل تقنية (الشكل 1.14).



الشكل 14.1: خطوات الإختِلاَص الرطب.

الجدول 1.14: الإنتاج العالمي من الدهون النباتية (10^6 طن)

دهن/الزيت	1935/39	1965	1981	2004
زيت صويا	1.23	4.86	12.5	31.9
زيت عباد الشمس	0.56	2.38	4.5	9.5
زيت القطن	1.56	2.57	3.25	3.9
زيت الفول السودانـــي	1.51	3.17	2.95	4.8
زيت اللفت (كانولا)	1.21	1.47	3.75	13.1
زيت البذور وزيت النخيل	1.33	1.6	6.16	31.6
زيت جوز الهند	1.93	2.23	2.93	3.3
زيت الزيتون	0.87	1.95[a]	1.33[b]	2.8

[a] بيانات الإنتاج لعام 1964.

[b] تقدير لعام 1982.

الجدول 2.14: استهلاك الزيوت النباتية والمارغرين في ألمانيا (كغ/فرد/سنة)

السنة	الزيوت النباتية	مارغرين
1993	9.7	7.7
1995	11.4	7.1
1997	13.2	7.3

1.1.1.3.14 دهن البقر المأكول Ediblel Beef Fat

يحصل على دهن البقر الصالح للأكل من النسيج الدهنـــي البقري الذي يحيط بالفراغ البطنـــي وحول الكلية والقلب ومن النسج الدهنية الأخرى غير التالفة. وهذا الدهن لونه أصفر فاتح لوجود أشباه الكروتين الآتية من علف الحيوان، وهو صالح للقلي واتساقه قصيم ويذوب بين الدرجة 45 و50°م.

لا يتأثر تركيب دهن البقر من الحموض الدهنية كثيراً بمدخول الحيوان من العلف (الجدول 3.14)، ولكن دهن الخنـــزير يتأثر بذلك. وتورد الفقرة 4.1.3.3 تركيب دهن البقر المأكول من ثلاثي أسيل غليسيرول. وتحضر المنتجات التجارية الآتية من دهن البقر: دهن *بقري أول* (*Premier Jus*) ويحصل عليه بإذابة شذابات دهون طازجة مختارة تفرم في ماء حرارته 50-55°م. وقيمة الحموضة الناتجة من النشاط المحلل للدهون (قارن 1.3.5.14) لا تتجاوز 1.3 (وهذا يقابل تقريباً 0.65% حمض دهنـــي حر).

الجدول 3.14: التركيب المتوسط لبعض دهون الحيوان (وزن %)

الحمض الدهنـــي	دهن البقر	دهن الغنم	دهن الخنـــزير	دهن الوز
12:0	0	0.5	0	0
14:0	3	2	2	0.5
14:1(9)	0.5	0.5	0.5	0
16:0	26	21	24	21
16:1(9)	3.5	3	4	2.5
18:0	19.5	28	14	6.5
18:1(9)	40	37	43	58
18:2(9.12)	4.5	4	9	9.5
18:3(9, 12, 15)	0	0	1	2a
20:0	0	0.5	0.5	0
20:1				
20:2	0	0.5	2	
أخرى	3	3	0	0

[a] متضمن الحمض الدهنـــي 20:1.

وعندما يسخن هذا الدهن البقري إلى 30-34°م يعطي جزأين، هما أوليو مرغرين (سائل) وأوليو ستيارين (جامد). وأوليومرغرين دهن طري له اتساق مشابه للزبدة المسالة. ويستعمل في صناعة المرغرين والخبز. أما أوليوستيارين (الشحم المضغوط) له درجة انصهار عالية 50-56 °م ويستعمل في إنتاج الشورتينغ (زبدة صناعية) (قارن الجدول 18.14). يحصل على *دهن بقري مأكول*: (دهن بقر ثانـــي) بإذابة الدهن في ماء بالدرجة 60-65°م يتبعها خطوة تنقية. ويتميز بنكهة وطعم دهن بقر نموذجية، ولا يتجاوز محتواه من الحموض الدهنية الحرة 1.5%. والشحم منخفض النوعية له أهمية تقنية صناعية فقط، حيث يستعمل كمادة أولية في صناعة الصابون والمنظفات.

2.1.1.3.14 دهن (وَدَك) الغنم Sheep Tallow

ترتبط بشحم الغنم رائحة غير سارة يصعب إزالتها، ومن هنا فلا يستعمل كدهن طعام. ودهن الغنم أقسى وأكثر قصماً أو أصلح للقلي من دهن البقر. يعطي الجدول 3.14. تركيب الحموض الدهنية في دهن الغنم.

3.1.1.3.14 دهن الخنـــزير Hog Fat (Lard)

يسمى دهن الخنـــزير (لارد أي شحماً)، ويحصل عليه من النسيج الدهنـــي الذي يغطي البطن والأجزاء الأخرى من الجسم، ويستعمل دهن الظهر أساساً لتصنيع بيكون (لحم الخنـــزير المملح). ويأتـــي دهن الخنـــزير في الاستهلاك بعد دهن البقر والزبدة (الجدول 1.14). ويتأثر قوامه وتحببه بالسلالة والعلف الذي يقدم.

ومن المنتجات التجارية يُذكر:

يحصل على الشحم حصرياً من تشذيب دهون جدار البطن، وهذا يعطي أفضل نوعيات اللارد *المتعادل* وله نكهة خفيفة ولونه أبيض وقرينة الحموضة لا تتجاوز 0.8.

ويحصل على الدهن من الأعضاء الأخرى والظهر باستعمال الاختلاص بالبخار الذي يعطي لارد قرينة حموضته العظمى 1.0.

ويحصل على الشحم من جميع الأنسجة المبعثرة بما فيها تلك البقايا التـي تركت بعد استعادة الدهن المتعادل بالاختلاص في معقم باستعمال البخار (120-130°م)، ويمتلك هذا النمط من الدهن 1.5 قيمة حمض قصوى.

يحتوي شحم الخنـزير قليلاً من أسيل غليسيرول نمط SSS وكثيراً من نمط SUU، USU وUUU (S = مشبع، U = غير مشبع)، على خلاف تركيب أسيل الغليسيرول الموجود في دهن البقر ويتأتى عن ذلك انخفاض درجة الانصهار وامتدادها على مدى من درجات الحرارة بدلاً من أن تنصهر حالاً عند درجة حرارة واحدة وتكون مدة تخزينه قصيرة. وإذا قارنا مع البقر فإن الدهن المخزن في الخنـزير يحوي حموضاً دهنية مشبعة رئيسية في الموقع 2. ويستعمل هذا الفرق في تحري كشف اللارد، من أجل ضبط التصدير إلى البلدان الإسلامية.

4.1.1.3.14 دهن الوز Goose Fat

إن الدهن الوحيد المنتج من الدواجن، هو دهن الوز المميز برهافته ولو أن كمية إنتاجه لا يُعتد بها. ويعطي الجدول 3.14. تركيب الحموض الدهنية في دهن الوز.

الجدول 4.14: التركيب المتوسط للحموض الدهنية في بعض الزيوت البحرية (وزن %)

الحمض الدهنـي	الحوت الأزرق	الفقمة	رنكة	بلشار[a]	سمك المنهدن
14:0	5	4	7.5	7.5	8
16:0	8	7	18	16	29
16:1	9	16	8	9	8
18:0	2	1	2	3.5	4
18:1	29	28	17	11	13
18:2	2	1	1.5	1	1
18:3	0.5		0.5	1	1
18:4	0.4		3	2	2
20:1	22	12	9.5	3	1
20:4	0.5		0.5	1.5	1
20:5	2.5	5	9	17	10
22:1	14	7	11	4	2
22:5	1.5	3	1.5	2.5	1.5
22:6	3	6	7.5	13	13

[a] الاسم التجاري للسردين المنمى (Sardinóps caerulea)، وهو سمك بحري صغير شبيه بالرنكة.

2.1.3.14 زيوت الحيوانات البحرية Marine Oil

تُشكل ثدييات البحر، والحيتان، والفقمة، والأسماك من عائلة الرنكة مصادر الزيوت البحرية. تحوي هذه الزيوت نموذجياً حموضاً دهنية غير مشبعة بنسبة عالية ولها 4-6 مجموعات الأليل كما في الأمثلة الآتية (مواقع الرابطة المزدوجة ضمن قوسين). 18: 4 (15, 12, 9, 6). 20:5 (17, 14, 11, 8, 5)؛ 22:5 (19, 16, 13, 10, 7) ، 22:6 (19, 16, 13, 10, 7, 4) (الجدول 4.14).

ولما كانت هذه الحموض شديدة الحساسية للأكسدة الذاتية، فلا تستعمل زيوت الحيوانات البحرية مباشرة كزيوت مأكولة إلا بعد هدرجة الروابط غير المشبعة ثم تنقية الزيوت.

ومما له أهمية تحليلية وجود نحو 1% حموض دهنية متشبعة بالميتيل في الزيوت البحرية، ومثالها، 12-ميتيل و13-ميتيل رباعي ديكانويك ويمكن تحري وجود هذه الحموض في الزيوت البحرية القاسية.

1.2.1.3.14 زيت الحوت Whale Oil

يوجد تحت رتبتين من الحيتان: حيتان بالين (Baleen)، ولها صفائح متقرنة بدلاً من الأسنان، والحيتان التـــي لها أسنان. تعيش الحيتان الزرقاء وحيتان الزعنفة الخلفية كلاهما على العوالق وينتميان إلى تحت رتبة بالين. ولا تختلف زيوت هذين الحوتين كثيراً في تركيبها عن الحموض الدهنية.

يزن تقريباً الحوت الأزرق 130 طناً ويعطي 25-28 طن زيت، ويحصل عليها عادة بعملية الاختلاص الرطب. لقد أزالت تقريباً الرحلات البحرية القاسية أفراد الحيتان، وبالتالي فإن زيتها الخام قد أصبح ناتجاً نادراً.

2.2.1.3.14 زيت الفقمة Seal Oil

إن تركيب زيت الفقمة مشابه لتركيب زيت الحيتان (الجدول 4.14).

3.2.1.3.14 زيت الرنكة Herring Oil

تُعد الأسماك الآتية من عائلة الرنكة مصادر مرضية للزيت: وهي الرنكة، والسردين (Pilchards يابانـــي أو كاليفورنيا)، والإسبرط[1] والبَلَم[2] anchovies والصابوغة[3] brisling (Sardellen ألمانـــي، Sardell سويدي)، والمنهيدن[4] الأطلسي. ويختلف تركيب الحموض الدهنية في الأسماك المختلفة (الجدول 4.14).

2.3.14 الزيوت نباتية المنشأ Oils of Plant Origin

إن جميع الزيوت الصالحة للأكل (مع الاستثناء الوحيد منتجات من نمط أوليومرغرين) هي ذات منشأ نباتـــي. تقسم الزيوت النباتية مع الأخذ بالاعتبار عمليات استرجاع الزيوت من النباتات إلى قسمين زيت الآتـــي من الثمرة والزيت الأتـــي من البذور الزيتية، ولا يوجد إلا فاكهتان هامتان اقتصادياً لإنتاج الزيت منها، إلا إن عدد مصادر البذور الزيتية عديد.

إن الزيوت التـــي تستهلك وتباع كزيت صاف هي زيوت بذرة النبات أو زيوت ثمرة النبات مثل زيت الزيتون، وزيت عباد الشمس أو الذرة، أو أنها تسوق وتستعمل على أنها مزيج من الزيوت، وتصنف عموماً أنها للأكل، أو الطبخ، أو القلي، أو زيت الطاولة أو السلطة.

1.2.3.14 زيوت لب الفاكهة Fruit Pulp Oils

إن الزيت المستحصل عليه من ثمار شجرة الزيتون وأنواع زيت النخيل لهما أهمية اقتصادية كبيرة. يوضح الجدول 5.14 تركيب الحموض الدهنية في الفاكهتين. ويوجد في لب الفاكهة نشاط أنزيمي كبير وبخاصة ليباز، لذلك فإن العمر التخزينـــي لزيتـــي الفاكهة محدود جداً.

1.1.2.3.14 زيت الزيتون Olive Oil

يحصل على زيت الزيتون من لب ثمرة نووية لشجرة الزيتون (*Olea europaea sativa*) ويأتـــي أكثر من 90% من الإنتاج العالمي لزيت الزيتون من منطقة البحر الأبيض المتوسط، وبخاصة من إيطاليا واسبانيا (انظر الجدول 0.14). ويوجد عدد قليل

---

[1] الاسبرط: نوع صغير من الرنكة. (المدقق العلمي)

[2] البَلَم: سمك صغير يشبه الرنكة. (المدقق العلمي)

[3] الصابوغة: سمك كالسردين. (المدقق العلمي)

[4] المنهيدن: سمك من جنس الرنكة. (المدقق العلمي)

من مزارع أشجار الزيتون في اليابان، كاليفورنيا وأمريكا الجنوبية.

إنتاج الزيت: تعجن الفاكهة المفتتة لتحرير قطيرات الزيت من اللب، وأحياناً بإضافة ملح الطعام.

والزيت الناتج إما أن يضغط عبر مرشح وإما يفصل بالجاذبية مع الإبانة. يعطي الضغط الأولى على البارد زيت بكر (زيت المقاطعة Provence). يتبعه زيت يخرج بالضغط على الساخن بالدرجة 40°م.

الجدول 5.14: خصائص الزيتون (فاكهة/زيت) وزيت النخيل

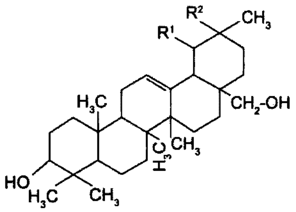
	الزيتون	زيت النخيل
الفاكهة		
الطول (سم)	3-2	5-3
العرض (سم)	3-2	4-2
لب الثمرة (وزن %)	84-87	85-35
بذرة الثمرة (وزن %)	16-14	65-15
لب الثمرة		
الزيت (وزن %)	58-38	55-30
الرطوبة (وزن %)	60	45-35
زيت لب الثمرة		
نقطة التجمد (°م)	-5 إلى -9	38-27
متوسط تركيب الحموض الدهنية (وزن %)		
	زيت الزيتون	زيت النخيل
14:0	0	1
16:0	11.5	43.8
16:1	1.5	0.5
18:0	2.5	5
18:1 (9)	75.5	39
18:2 (9, 12)	7.5	10
18:3 (9, 12, 15)	1.0	0.2
20:0	0.5	0.5

إضافة إلى الشروط التـي يتم فيها استرجاع الزيت فإن جودة زيت الزيتون تتأثر بدرجة نضج الثمار (لا تفضل الثمار مفرطة النضج) وطول مدة التخزين. يوجد في الزيوت البكر علاقة بين الخصائص الحسية والمحتوى من الحموض الدهنية الحرة:

- زيت زيتون بكر ممتاز: له مذاق عطري مسر، حتـى 0.5% حموض دهنية حرة محسوبة كحمض أولييك.
- زيت زيتون بكر: له مذاق عطري أقل، وحتـى 2% حموض دهنية حرة.
- زيت مصباح: مذاقه أقل بكثير وأعلى من 2% حموض دهنية حرة.

ويحصل على زيت الزيتون المكرر باستخلاص كسبة الزيت بالمذيب، والمستخلص الزيتـي الناتج (زيت سانسا sansa) ينقي بحيث يحتوي الأكثر 0.3% من الحموض الدهنية الحرة.

يغش الزيت البكر الممتاز من وقت لآخر بزيت مصباح أو بزيت مكرر، ولتمييز ذلك تحليلياً تستعمل الفروقات التحليلية لتراكيز الشموع، واسترات الستيرول، وكحولات ثلاثي تربين، واريثروديول (I) وأُفول (II، قارن الصيغة 1.14) (الجدول 6.14 والفقرة 4.2.5.14).



(1.14)

الجدول 6.14: زيت الزيتون: تركيز المكونات الصغرى

النوع	الكحولات	الشموع[a,b]	سايتوسترول[a]		اريثروديول[a]	اريثروديول+يوفول (%)[c]
			الحر	المؤستر		
زيت بكر ممتاز	67	40	914	219	13	1
زيت مصباح خام	84	292	945	877	10	0.6
زيت مصباح مكرر	44	180	692	544	8	0.8
زيت استخلاص خام	725	3294	1234	2702	283	13.5
زيت استخلاص مكرر	75	3277	659	2624	116	5.6

[a] القيم ملغ/كغ.

[b] مجموع أسترات الشمع C_{46}-C_{40}.

[c] النسبة المئوية من مجموع الستيرولات وثلاثي تربين والكحولات الثنائية.

يتصاوغ عند التخزين أو عند المعاملة الحرارية بالبخار 2,1-ثنائي أسيل غليسيرول (DG) إلى 1,3-DG. وبعد فصل جزء DG على عمود سيليكاجيل وإجراء السيللة (Silylation) يمكن تعيين 1,2- و1,3-DG بالكرماتوغرافيا الغازية وتحسب نسبة 1,2 إلى 1,3-DG من مساحتهما، فإذا كانت قيمة 1,2-DG أقل من 45% فإنها تعد حرجة وتدل على فقد في الجودة راجع إلى طول فترة التخزين. يحوي الزيت الطازج أكثر من 70% من 1,2-DG، وهو يتناقص شهرياً بمعدل 1%. وإذا ارتفع معامل البرد يدل على حدوث المعاملة الحرارية. وتسمى نسبة بيروفيوفايتين A (قارن 1.9.2.1.17) إلى فيوفايتين A باسم معامل البرد.

الجدول 7.14: مركبات الرائحة المهمة لزيتين من زيت الزيتون البكر الممتاز[a]

مادة الرائحة	جودة الرائحة	الزيت I		الزيت II	
		C	A_x	C	A_x
Isobutyric acid ethyl ester	فاكهي	4.9	7	14	19
2-Methylbutyric acid ethyl ester	فاكهي	3.9	5	14	19
Cyclohexanoic acid ethyl ester	فاكهي	1.6	4.2	4.3	11
(Z)-3-Hexenal	طازج	33	12	53	19
(Z)-2-Nonenal	طازج، دهني	9	15	10	17
Acetic acid	يشبه الخل	10,490	10	6680	6
4-Methoxy-2-methyl-2-butanethiol	يشبه العنب الأسود	n.d.		1.8	40

[a] زيت I من إيطاليا، زيت II من إسبانيا، C التركيز ميكروغرام/كغ، A_x قرينة الرائحة وهي محسوبة على أساس عتبات الرائحة للزيت. n.d. لم يكشف ($C < 0.05$ µg/kg)

إن مركبات الرائحة في الزيوت الطبيعية لها اهتمام خاص. ويبين الجدول 7.14 أهم مركبات الرائحة لنوعين من زيت الزيتون *البكر الممتاز* مختلفتين بالرائحة. ففي الزيت I. سادت مسحة الأخضر، والفاكهي والدهنـــي، بينما في الزيت II فإن المركبات التـــي تعطي مسحة الطازج أخفتها مواد رائحة لها مسحة "الكشمش الأسود"، ولربما يرجع ذلك إلى اختلاف طرز الزيتون. ويشير الجدول 7.14 أن المركب الذي أعطى نكهة شديدة القوة هو 4-ميتوكسي-2-ميتيل-2-بوتانتيول (قارن الجدول

34.5) ولهذا المركب أعلى قيمة رائحة بين جميع المركبات الطيارة في الزيت II (الجدول 7.14).

إن تركيب زيت بذور الشاي من الحموض الدهنية مشابه جداً لزيت الزيتون. ولكن يمكن تفريق الزيتين عن بعضهما باختبار فيتلسون (قارن الجدول 21.14).

2.1.2.3.14 زيت النخيل Palm Oil

يزداد باستمرار استعمال الزيت المستحصل عليه من زيت النخيل (قارن الجدول 1.14). وتوجد مزارع النخيل أولاً في غرب ماليزيا واندونيسيا (قارن الجدول 0.14). وتعطي الثمرة نوعين من الزيوت، الأول من اللب والثانـــي من البذرة.

إنتاج الزيت: يتعرض العنقود، الذي يحوي 3000-6000 ثمرة، إلى معالجة بالبخار لتعطيل النشاط الشديد لأنزيم الليباز ولفصل اللب عن البذرة. ويحصل على الزيت بضغط اللب المهشم والزيت الناتج يصفي بالطرد المركزي ويغسل بالماء الساخن، وبعد تجفيفه يعطي منتجاً من الزيت الخام يحوي كمية عالية من الكروتين (قارن 5.4.8.3) ولونه أصفر إلى أحمر. أثناء تكرير الزيت (قارن 1.4.14) يتم فيه تخريب لون الزيت بعملية التبيض وتزال الحموض الدهنية الحرة. يعطي الجدول 5.14 خصائص ثمرة النخيل وتركيب الزيت.

إن غش زيت النخيل بستيارين النخيل يؤدي إلى زيادة نسبة ثلاثي أسيل غليسيرول PPP إلى MOP، التـــي تبلغ في العادة 3.5 إلى 4.5.

2.2.3.14 زيوت البذور Seed Oils

اكتسبت بعض زيوت البذور أهمية يعتد بها في الإنتاج الصناعي الكبير لزيوت الطعام. وبعد المراجعة العامة لإنتاجها، يمكن جمع بعض الزيوت الفردية مع بعضها وفق خصائص تركيبها من الحموض الدهنية، وسوف يناقش كل ذلك.

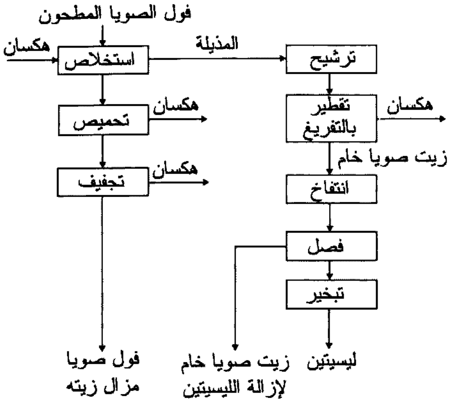
1.2.2.3.14 الإنتاج Production

التكييف: تسخن البذور المطحونة أو المقطعة ببخار مباشر حرارته نحو 90°م لتسهيل استرجاع الزيت. وهذه المعاملة تخرب جميع الخلايا، وتؤدي إلى مسخ جزئي للبروتينات وتعطيل معظم الأنزيمات. ويتم ضبط الحرارة لتجنب تشكل ألوان ونكهات غير مرغوبة.

يحصل على الزيت بالضغط أو بالاستخلاص بالمذيب بعد التكييف وتعديل الرطوبة إلى 3%. ويعتمد الاختيار بين الطريقتين على كمية الزيت الموجودة في البذور. وتعد طريقة الاستخلاص بالمذيب هي الاختيار الاقتصادي الوحيد للبذور التـــي يوجد فيها زيت أقل من 25%.

الضغط: يزال الزيت بالضغط الناشئ في عصارة حلزونية أو مكبس حلزونـــي. ولكن يبقى في الكسبة الناتجة حوالي 4-7% زيتاً. ولذا فمن الناحية الاقتصادية يفضل تطبيق ضغط أقل وترك 15-20% زيت في الرقائق، وبعدها يزال هذا الزيت بعملية الاستخلاص بالمذيب (عملية ضغط مسبق للاستخلاص بالمذيب).

الاستخلاص: تمرر البذور المطحونة بين اسطوانتين من الحديد ناعمة السطوح لضغط البذور وتحويلها إلى رقائق. وهذه الخطوة توفر السطح الواسع للاستخلاص الكفؤ بالمذيب، ويتم الاستخلاص باستعمال أثير البترول أي الهكسان نوع التقنـــي كمذيب (درجة غليانه 60-70°م). يحتوي المذيب (أثير البترول) بالإضافة إلى n-هكسان 2 و3 ميثيل بنتان و2,3-ثنائي ميتيل بوتان وهو خالي من المركبات العطرية.



الشكل 2.14: إنتاج الزيت والليستين من فول الصويا

تتحقق إزالة المذيب من مزيج الزيت والمذيب، وهو يسمى بالمذيلة، بالتقطير وتبلغ الكمية القصوى من المذيب الباقي في الزيت 0.1%. وتتعرض الرقائق الخالية من الزيت للبخار لإزالة المذيب (عملية إزالة المذيب) بعدها إلى الحرارة الجافة (تحميص وتبرد وتباع كعلف غنـــي بالبروتين للأبقار يعرض (الشكل 2.14). مخطط إنتاج زيت الصويا من فول الصويا.

يحتوي الزيت الخام الناتج سواء أكان بالضغط أم بالاستخلاص بالمذيبات معلقات من المواد النباتية والبروتينات ومواد مخاطية. تزال هذه الشوائب بالترشيح.

2.2.2.3.14 الزيوت الغنية بحمض لوريك وميريستيك Oils Rich in Lauric and Myristic Acids

أهم الزيوت الممثلة لهذه الفئة هي جوز الهند، وبذرة النخيل والبابسو (نخيل برازيلي). يعكس تركيبها من الحموض الدهنية ثبات العمر التخزينـــي المقبول (الجدول 8.14). لأن حمض لينولييك موجود بكميات مهملة، فلا يحدث فيها تغيرات نتيجة الأكسدة التلقائية. عندما تستعمل هذه الزيوت في تحضيرات فيها ماء يمكن أن يبدأ التدهور بالأحياء الدقيقة، يتضمن ذلك تحرير حموض دهنية حرة C_{12}-C_8 مع نواتج تدركها الجزئي إلى ميتيل كيتونات (ويسمى فوح عطر الزَنَخ، قارن 6.7.3).

الجدول 8.14: خصائص زيوت بذرة النخيل

	زيت النخيل	زيت جوز الهند	نخيل باباسو
محتوى زيت البذرة (وزن %)	52-40	70-63	69-67
الدهن/الزيت مجال الانصهار (°م)	30-23	28-20	26-22
متوسط تركيب الحموض الدهنية (وزن %)			
80:0	6	8	4.5
10:0	4	6	7
12:0	47	47	45
14:0	16	18	16
16:0	8	9	7
18:0	2.5	2.5	4
18:1 (9)	14	7	14
18:2 (9, 12)	2.5	2.5	2.5

يدخل زيت جوز الهند وزيت بذرة النخيل كمكون هام في المرغرين (السمنة) النباتـــي وهي مادة جامدة على درجة

حرارة الغرفة. ولكنها تذوب في الفم مع قبط كمية حرارة يعتد بها مما ينعكس بتأثير بارد.

يحصل على زيت جوز الهند من الثمار النووية لشجرة نخيل جوز الهند التـــي تنمو عبر المناطق الاستوائية. تتناقص الرطوبة في السويداء التـــي تحتوي الزيت عند تجفيفها من 50% إلى نحو 5-7% وتسمى سويداء جوز الهند الجافة والمطحونة باسم "كوبرا" وتباع حول العالم تحت هذا الاسم كمادة أولية لإنتاج الزيت.

يحصل على زيت بذرة النخيل من بذور ثمرة شجرة زيت النخيل، حيث تفصل البذرة عن اللب، وبعدها تزال من قشرة النواة الحجرية وتجفف لاستعادة الزيت. ويحصل على زيت البباسي من بذور نخيل البباسو، وموطنه البرازيل. ونادراً ما يوجد هذا الزيت في التجارة العالمية ويستهلك أساساً في البرازيل

3.2.2.3.14 الزيوت الغنية بحمض بالميتيك وستياريك Oils Rich in Palmitic and Stearic Acids

تعود زبدة جوز الهند والدهون (الجامدة في درجة حرارة الغرفة) إلى هذه الفئة، ويشار إلى الأخيرة كبدائل (زبدة جوز الهند داخلية تبادل الدهون)، وهي نسبياً جامدة وتتبلور بأشكال متعددة (قارن 2.1.3.3). وتقع نقاط انصهارها بين 30-40°م. ويتوقع أن يكون مجال درجة انصهار زبدة جوز الهند ضيق نسبياً وكذلك بعض الأنواع الأخرى من الزبدة، وهي فعلاً كذلك. (الجدول 9.14). وتعطي زبدة جوز الهند عندما تذوب بالفم شعوراً بارداً مسراً (قارن 2.2.2.3.14). وهذا صفة مميزة فقط لأنواع قليلة من ثلاثي أسيل غليسيرول الموجودة في الدهون التـــي تحوي دائماً حموض بالميتيك وأولييك وستياريك. ويعكس تركيب هذه الدهون من الحموض الدهنية يعكس مقاومتها للأكسدة التلقائية والتدهورات الميكروبية (الجدول 9.14). وتستعمل هذه الدهون بصورة رئيسية في تصنيع الشوكولا والحلوى والحلويات.

الجدول 9.14: تركيب الحموض الدهنية لزبدة الكاكاو وبدائلها

الاسم التجاري	زبدة الكاكاو	زبدة إليبيه (زبدة موراه)	دهن بقر بورنو	زبدة شي (دهن كيريتـــي)
المصدر	شجرة الكاكاو			
دهن، مجال الانصهار[a] (°م)	28 – 36	24.5 – 28.5	28 – 37	23 – 42
		متوسط تركيب الحموض الدهنية (وزن %)		
16:0	25	28	20	7
18:0	37	14	42	38
18:1 (9)	34	49	36	50
18:2 (9, 12)	3	9	< 1	5

[a] يعكس مجال الانصهار مظاهر تعدد أشكال الدهن (2.1.3.3). تشير أعلى درجة حرارة إلى نقطة انصهار التعديلات الثابتة للدهن.

إن زبدة جوز الهند هي الدهن المستخرج من حبات جوز الهند. يحتوي جنين البذور 50-58% دهن، وهو يستخرج كناتج ثانوي خلال تصنيع جوزه الهند (7.2.3.21)، ويتصف بأنه ذو لون أصفر فاتح وله رائحة جوزه الهند وهي مسرة ومعتدلة. تحوي زبدة الفول السودانـــي على 3,1-ثنائي بالميتو-2-أولين 1-بالميتو-3-ستيارو-2-أولين، وعلى 3,1-ثنائي ستيارو-2-أولين في نسبة تقريباً ثابتة هي 31:46:22 (مساحة القمة %). لما كانت بدائل زبدة جوز الهند تختلف بوضوح بمحتواها من هذه TGs، ولذلك يمكن تحديد مقدار زبدة جوز الهند باستعمال HLPC لتعيين TGs. تؤدي البَروَمَةُ للرابطة المزدوجة (قارن 4.1.3.3) إلى تحسين فصل TGs الثلاثة التـــي جاء ذكرها سابقاً. وقد أُوردت الدلائل الأخرى على زبدة جوز الهند في 1.3.2.8.3 وفي 4.2.8.3. وقد تبدو الإشارة إلى أن زبدة جوز الهند داخلية تبادل الدهون قد تكون مربكة عندما تأتـــي الدهون من مصادر مختلفة، تسوق في بعض الأحيان تحت اسم تجمعي مثل زبدة Illipe. ويمكن تجنب الارتباك بوضع الاسم اللاتينـــي للنبات أي اسم مصدر الدهن.

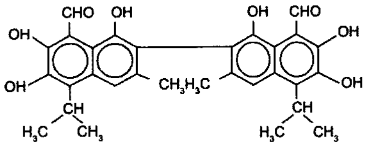
زبدة شي (دهن *Kerité*): ويحصل عليه من بذور شجرة تنمو في أفريقيا الغربية ويبدو أن زراعتها غير اقتصادية. وإن ارتفاع محتوى المادة غير القابلة للتصبن (حتـــى 11%) في هذا النوع من الزبدة له أهمية.

تالو بورنو (زبدة *Illipè*): ويحصل عليها من بذور نبات مستوطن في جاوا، وبورنو، في الفيليبين والهند. ويستخدم كدهن مأكول قيم في البلاد الاستوائية. زبدة ماوراه *Mawrah* (وغالباً تسوق كزبدة Illipe) ويحصل عليها من نبات مختلف (*Madhuca longifolia*) وهو أيضاً مستوطن في البلاد الأسيوية الاستوائية.

4.2.2.3.14 الزيوت الغنية بحمض بالميتيك Oils Rich in Palmitic Acid

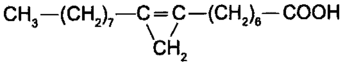
تحوي الزيوت التابعة لهذه الفئة على أكثر من 10% حمض بالميتيك مع حمض أولييك وحمض لينولييك (قارن الجدول 10.14).

زيت بذرة القطن: ويحصل عليه من طرز مختلفة من نبات القطن. وهو نبات واسع الزراعة (قارن الجدول 0.14). والزيت الخام داكن اللون، وعادة أحمر داكن، وله رائحة فريدة. يحتوي مادة فينولية سامة هي الغوسيبول.



(2.14)

التـــي تزال خلال التكرير. ويوجد في هذا الزيت مادة أخرى هي حمض مالفاليا الذي ينجو من التكرير، ولا ينجو من الهدرجة. وهذه المادة هي المسؤولة.عن تمييز هذا الزيت باختبار *Halphen* (قارن الجدول 21.14).



(3.14)

الجدول 10.14: الزيوت الغنية بحمض بالميتيك

	بذر القطن	جنين الذرة	جنين القمح[a]	بذر اليقطين
محتوى زيت البذور (وزن %)	24 – 22	[b]5-3.5		35
نقطة التصلب (C°)	0 إلى +4	–10 إلى –18		–15 إلى –16
متوسط تركيب الحموض الدهنية (وزن %)				
14:0	1.5	0	0	0
16:0	22	10.5	17	16
18:0	5	2.5	1	5
20:0	1	0.5	0	0
16:1 (9)	1.5	0.5	0	0.5
18:1 (9)	16	32.5	20	24
18:2 (9, 12)	55	52	52	54
18:3 (9, 12, 15)	0	1	10	0.5

[a] كمية الزيت في جنين تبلغ نسبته 8-11% وزناً.

[b] 80% من كمية زيت البذور موجودة في الجنين والباقي في الأندوسبرم.

يصبح زيت القطن عند درجة حرارة أقل من +8°م عكراً بسبب تبلور ثلاثي أسيل غليسيرولات عالية درجة الانصهار. ويمكن تجنب هذه الصفة غير المرغوبة بعملية التشتية (قارن 4.4.14).

الجدول 11.14: الزيوت المنخفضة بحمض أولييك وغنية بحمض أولييك ولينولييك

	عباد الشمس	الصويا	الفول السوداني[a]	بذور اللفت[b]	السمسم	العصفر	بذر الكتان	الخشاش	الجوز
محتوى الزيت في البذور (وزن %)	30 – 25	23 – 18	52 – 42	ca. 40	55 – 54	43 – 32	43 – 32	51 – 40	71 – 58
نقطة التجمد (°م)	–18 إلى –20	–8 إلى –18	–2 إلى +3	0 إلى –2	–3 إلى –6	–13 إلى –20	–18 إلى –27	–15 إلى –20	–15 إلى –20
متوسط تركيب الحموض الدهنية (وزن %)									
16:0	6.5	10	10	4	8.5	6	6.5	9.5	8
18:0	5	5	3	1.5	4.5	2.5	3.5	2	2
20:0	0.5	0.5	1.5	0.5	0.5	0.5	0	0	0
22:0	0	0	3	0	0	0	0	0	0
18:1 (9)	23	21	41	63	42	12	18	10.5	16
18:2 (9, 12)	63	53	35.5	20	44.5	78	14	76	59
18:3 (9, 12, 15)	< 0.5	8	0	9	0	0.5	58	1	12
20:1 & 20:2	1	3.5	1	1	0	0.5	0	0	0
22:1 (13)	0	0	–	0.5	0	0	0	0	0

[a] زيت الفول السودانـــي الأفريقي.

[b] زيت نمط كانولا (عملياً خالي من حمض ايروسيك).

زيوت جنين الحبوب: تحوي جميع الحبوب في جنينها كميات يعتد بها من الزيوت. وتغدو هذه الزيوت متاحة بعد فصل الجنين خلال تصنيع الحبوب. وأهمها زيت الذرة. يفصل الجنين خلال عملية تصنيع البذور بالطريقة الجافة أو الرطبة إلى كسبه ذرة ونشا (قارن 1.14.4.4.4). ويحصل على الزيت من الجنين الذي يجمع كناتج ثانوي بالضغط والاستخلاص بالمذيب. بعد تكرير الزيت الخام يزال شمع الذرة الذي ينشأ من الغلاف الجليدي للبشرة (طبقة شمعية على السطح cuticle) بعملية التشتية (قارن 4.4.14). إن زيت الذرة مناسب لتصنيع المرغرين والمايونيز (تتبيلة السلطة القشدية)، ولكن يفضل استعماله في السلطة وزيت القلي.

يتركز أيضاً الزيت الموجود في القمح والرز في الجنين. ويمكن الحصول على هذا الزيت بالضغط أو بالاستخلاص بالمذيب. يحوي زيت الجنين كمية عالية من توكرفيرول، ولذلك له قيمة تغذوية إضافية. يستهلك زيت جنين الرز بكمية قليلة في آسيا. يحصل على زيت اليقطين بالضغط على بذور اليقطين المزال قشرها. ويستعمل في جنوب أوربا في الطعام، ولونه بني وله مذاق يشبه المكسرات.

5.2.2.3.14 زيوت قليلة حمض بالميتيك وغنية بحمض أولييك ولينولييك
Oils Low in Palmitic Acid and Rich on Oleic and Linoleic Acids

يتبع هذه الفئة عدد كبير من الزيوت الآتية من فصائل نباتية مختلفة (قارن الجدول 11.14). وهي زيوت هامة كمواد أولية لتصنيع المرغرين.

إن أكثر البذور الزيتية زراعة في أوروبا هو عباد الشمس، ويعطي الجدول 0.14 بيانات عن إنتاج عباد الشمس في المناطق والدول. يعطي ضغط البذور المزالة قشرها زيتاً أصفر فاتحاً وذا نكهة معتدلة. وهذا الزيت صالح للاستهلاك مباشرة بعد ترشحه وتنقيته ألياً. يستعمل الزيت المكرر بكميات كبيرة في زيت السلطة وزيوت القلي ومادة أولية خام في إنتاج المرغرين وعملية تكرير الزيت تتضمن مرحلة إزالة الشمع.

الجدول 12.14: أكسدة الحموض الدهنية الفورانية I وII وتشكيل 3-ميتيل-4,3-نونانديون في ثلاثة زيوت صويا مكررة[a]

المركب	الزمن[b]	زيت الصويا A	B	C
		(ملغ/كغ)		
حمض دهني فوراني I	0 سا	143	148	131
حمض دهني فوراني I	48 سا	5	5	3
حمض دهني فوراني II	0 سا	152	172	148
حمض دهني فوراني II	48 سا	5	5	5
		(µ/kg)		
MND	0 سا	< 1	< 1	< 1
MND	48 سا	89	3.4	< 1
MND	30 يوم	721	204	43

[a] I: حمض 13,10-ايبوكسي-12,11-ثنائي متيل أوكتاديكا-12,10-ثنائي اينويل.

II: حمض-15,12-ايبوكسي-14,13-ثنائي متيل ايكوسا-14,12-ثنائي اينويل.

MND: 3-متيل-4,2-نونانديون.

[b] خزنت زيوت فول الصويا في درجة حرارة الغرفة في الشباك شمالي الاتجاه.

ينتج زيتان من البقول، فول الصويا والفول السوداني، ولهما أهمية اقتصادية كبيرة (قارن الجدول 1.14). يتربع زيت فول الصويا (تركيبه من الحموض الدهنية في الجدول 11.14) حالياً على رأس الإنتاج العالمي للزيوت المأكولة من مصادر نباتية. ويزرع بمعظمه في الولايات المتحدة الأمريكية، والبرازيل والصين. يتصف الزيت المكرر بأنه أصفر فاتح اللون وله رائحة معتدلة. ويحتوي تركيزاً قليلاً من الحموض الدهنية الفورانية المتشعبة، التي تتأكسد بسرعة عند تعرضها إلى الضوء. وفي الحقيقة فإن حمضين من هذه الحموض، تختلف فقط بطول النهاية الكربوكسيلية (انظر الصيغة 3.3) تعطي مواد رائحة شديدة، 3-ميتيل-4,2-نونانديون (MND) وثنائي أستيل، في تفاعل جانبي مع الأكسجين الوحيد. ومواد الرائحة هذه تتدخل بصورة معتدلة في عيب النكهة الذي يسمى *"نكهة الارتداد"* وهي نكهة كلية "تشبه الفول، أو الزبدة أو العشب". وفي حالة زيت الصويا الموجود في الجدول 12.14، بتأكسدُ الحمضان الدهنيان الفورانيان بعد 48 ساعة إلا أن كمية MND المتشكلة مختلفة تماماً. وهذا قد يرجع إلى الاختلاف في ثبات المركبات الوسطى الهيدروبيروكسيدية (راجع الشكل 25.3).

وقد بينت تجارب أخرى إن الهيدروبيروكسيدات المتشكلة من الحموض الدهنية الفورانية تنشطر عند تعرضها إلى الضوء إلى ديون (Dione)، حتى ولو خُزنت لاحقاً في الظلام. وفي غياب الكامل للضوء فإن زيت الصويا ثابت نسبياً. إلا أن عمره التخزيني يتحسن باعتداد بالهدرجة الجزئية لإعطاء منتج درجة انصهاره ضمن مجال 22-28°م أو 36-43°م. وهذا الزيت يستعمل في صناعة المرغرين كمادة أولية وكذلك في صناعة شورتينينغ (دهون شبه جامدة نباتية تستعمل في منتجات المخابز كالفطائر والمعجنات، لجعلها قصيمة أو قشيرية).

إن الزراعة باستعمال تقنيات تقليدية أو تقنيات هندسة الوراثة قد أدت إلى تطوير أنماط جينية من فول الصويا لها تركيب حموض دهنية تتناسب مع متطلبات السوق من زيوت الطعام. ويرى الجدول 13.14 المدى الذي تغير فيه تركيب الحموض الدهنية في زيت الصويا. فالنمط الجيني قليل لينولينيك ومرتفع أولييك يعد أكثر ثباتاً للأكسدة من النمط الطبيعي. يضاف إلى ذلك أن التركيب العالي لحمض أولييك يتوافق مع زيت السلطة وإن الهدرجة الجزئية غير لازمة بعد الآن. يتناقص حمض بالميتيك في الطرازين قليل بالميتيك وقليل الإشباع، لأنه يتدخل في زيادة الكوليسترول في LDL (قارن 2.1.5.3).

الجدول 13.14: تغيرات تركيب زيت الصويا خلال الزراعة أو التعديل[a] باستعمال تقنيات الهندسة الوراثية.

الحمض الدهني	النمط الوراثي					
	طبيعي	قليل لينولينيك	عالي أولييك[b]	قليل بالميتيك	منخفض الإشباع[b]	عالي الستياريك
16:0	11.2	10.1	6.4	5.9	3.0	9.2
18:0	3.4	5.3	3.3	3.7	1.0	20.5
18:1(9)	21.5	41.1	85.6	40.4	31.0	21.7
18:2 (9, 12)	55.8	41.2	1.6	43.4	57.0	43.2
18:3 (9, 12, 15)	8.0	2.2	2.2	6.6	9.0	2.8

[a] معبر عنه بالوزن %.

[b] طورت بتقنيات الهندسة الوراثية.

يتأثر تركيب الفول السوداني من الحموض الدهنية بشدة بالمنطقة التي ينمو فيها. وبخلاف زيت الفول السوداني المنتج في أفريقيا (سنغال ونيجيريا) نجد أن الزيت المنتج في أمريكا الجنوبية غني بحمض لينولييك (41% مقابل 25%، w/w انظر تركيب الحموض الدهنية في الجدول 11.14)، وهذا يتم على حساب حمض أولييك (37% مقابل 55%، w/w). إن محتوى حموض أراشيديك (20:0) ايكوز اينويك (20:1)، بهينيك (22:0)، أروسيك (22:1)، ليغوسيريك (24:0) هي حموض مميزة لزيت الفول السوداني. ويتبلور الغليسيرول فيه مباشرة تحت الدرجة 8°م.

زبدة الفول السوداني: هي معجون قابلة للمدّ مصنوعة من الفول السوداني المحمص والمطحون بإضافة زيت الفول السوداني وأحياناً زيت فول السوداني المهدرج جزئياً.

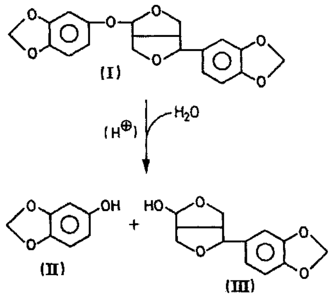
زيت اللفت: ينتج هذا الزيت من بذور نوعين من اللفت *Brasica napus var napus* و*Brasica rapa var silvestris*. ونبات النوع الأخير الذي يعطي زيتاً أقل هو أقصر طولاً (حوالي 80سم) لكنه سريع النضوج. وإن النوعين أكثر تحملاً للصقيع ومقاومتهما حسنة للآفات والأمراض. تحوي أصناف اللفت القديم وبذور اللفت مستوى عالياً من حمض أروسيك (45-50% بالوزن) وهو بذلك يشكل خطراً على تغذية الإنسان. تسمى الطرز التي تحوي على حمض أروسيك بنسبة "صفر" (22:1 أقل من 5% بالوزن) كانولا *Canola*، وقد طورت حديثاً طرز "صفر مضاعف"، وفيها مستويات منخفضة من حمض أروسيك في الزيت ومن المركبات المحدثة للدراق في كبسة البذور. يوضح الجدول 0.14 المناطق والدول الرئيسية المنتجة للفت.

تحوي النباتات المذكورة سابقاً، كما في فصيلة الكرنبية Baassicaceae، على غلوكوزيدات زيت الخردل (غلوكوزينولات، قارن مع 5.6.2.1.17)، التي تتحلمهة مباشرة بعد طحن البذور إلى استرات حمض أيزوثيوسيانيك. وتعتمد الحلمهة على رطوبة البذور ويحفزها ثيوغلوكوزيداز يسمى ميروزيناز (EC 3.2.3.1). فبوجود هذا الأنزيم يتصاوغ بعض هذه الأيزوسيانات إلى ثيوسيانات (استرات حمض ثيوسيانيك الطبيعي أو رودانيدات) وتتفكك جزئياً إلى مركبات نتريل لا تحوي الكبريت، هذه المركبات جميعها طيارة وعند إذابتها في الزيت تصبح خطرة على الصحة ومضرة بنكهة الزيت، كما أنها تتدخل بهدرجة الزيت عبر تسميمها النيكل المحفز (قارن 2.2.4.14). ولذلك يستعمل في إنتاج زيت اللفت خطوة تكييف جافة (بدون تماس مباشر مع البخار) لتعطيل أنزيم ميروزيناز، وبعدها فقط تُطحن البذور وتعرض إلى عمليات الاستخلاص بالمذيب.

تتشكل رغم هذه الاحتياطات والحذر كميات صغيرة من مركبات الكبريت الطيارة، ولكنها تزال خلال عمليات التكرير. ورغم الإنجازات التقنية في إنتاج بذور اللفت وفي تصنيعها فلا يزال انتخاب الطرز "الصفر المضاعف" مستمراً.

يستعمل زيت اللفت (*كانولا*) كزيت مأكول، ولكنه عرضة للأكسدة التلقائية لوجود مستوي مرتفع نسبياً من حمض لينولينيك. ويشبع هذا الزيت بالهدرجة إلى درجة انصهار 32-34°م، حيث يماثل في ثباته وخواص انصهاره زيت جوز الهند.

لزيت اللفت النوع Turnip rape oil عملياً نفس التركيب لزيت *B.napus* ولكن قد يحوي حتى 5% حمض أروسيك، مما يسبب ضرر العضلة القلبية في التراكيز العالية.



الشكل 3.14: تشكيل سيسامول (II) وسامين (II) من حلمهة سيسامولين (I).

زيت السمسم: ويحصل عليه من محصول بذور زيتية قديم *Sesamun insdicum*, L. وتنشر زراعته في الهند، والصين، وبورما، وأفريقيا الشرقية (قارن الجدول 0.14). ويكون الزيت عندما يكرر صافياً ورائقاً كالكرستال وله عمر تخزين جيد. يحوي كمية لابأس بها من التوكوفيرولات بالإضافة إلى مضاد أكسدة فينولي هو سيسامول الذي يأتي من حلمهة سيسامولين (الشكل 3.14).

يميز زيت السمسم مباشرة بوثوقية عالية (قارن الجدول 21.14). لذلك تقوم بعض الدول بخلط هذا الزيت في المرغرين، وينص عليه القانون، حتـــى يمكن تمييز هذا المنتج كمرغرين.

زيت العصفر: ويحصل عليه من نبات يشبه الشوك ينمو في المناطق الجافة لشمال أمريكا والهند (قارن الجدول 0.14). وقد طورت منه طرز جديدة تركيب زيتها يختلف كثيراً عن ذلك التركيب الموجود في الجدول 11.14. وتحتوي هذه الطرز 80% وزناً حمض أولييك (18:1) و15% بالوزن حمض لينولييك (18:2; 9,12).

زيت الكتان: يزرع الكتان الذي يستعمل لإنتاج الألياف والبذور، بالتالي تصنيع البذور لاستخراج الزيت رئيسياً في كندا والصين والهند (قارن الجدول 0.14). ونظراً لارتفاع نسبة حمض لينولينيك فيه (الجدول 11.14) فإن الزيت يتأكسد تلقائياً مباشرة، وهي إحدى العمليات التـــي يتشكل فيها بعض المركبات التـــي تعطي المرارة. وبما أن عمليات الأكسدة التلقائية، التـــي تكتنفها تفاعلات بلمرة تتم بسرعة، فإن الزيت يتصلب ولذا يعد من *الزيوت سريعة الجفاف*. لذلك يستعمل هذا الزيت كأساس لزيت الدهان، فارنيش، وصناعة لينوليوم... الخ. تُستعمل كميات صغيرة تقريباً مهملة من الزيت الناتج من العصر على البارد كزيت مأكول.

زيت الخشاش: وهو زيت غنـــي بحمض لينولييك (الجدول 11.14) والزيت الناتج المنتج بالعصر على البارد من بذور خالية من العيوب لونه أصفر فاتح إلى عديم اللون ويستعمل مباشرة للأكل.

زيت الجوز: لزيت الجوز رائحة مسرة ومذاقه يشبه المكسرات. ويحتوي نسبياً تراكيز عالية من حمض لينولينيك (الجدول 11.14)، وبالتالي له زمن تخزين محدود جداً.

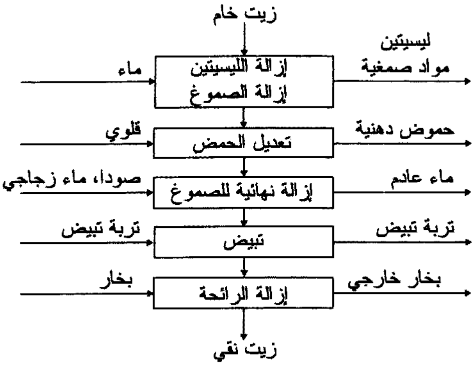
4.14 تصنيع الدهون والزيوت Processing of Fats and Oils

1.4.14 التكرير Refining

إذا وضعنا جانباً بعض الزيوت التـــي يحصل عليها بالعصر البارد (الأمثلة في 1.2.3.14) فإن معظم الزيوت التـــي يحصل عليها باستعمال الطرد والعصارة الحلزونية أو المكبس اللولبـــي أو الهيدروليكي أو الاستخلاص بالمذيب أو بالانصهار في درجات حرارة مرتفعة غير ملائمة للاستهلاك المباشر. واعتماداً على المواد الأولية وعملية استرجاع الزيت يحتوي الزيت شحوماً قطبية وبخاصة فوسفوليبيدات وحموضاً دهنية حرة وبعض مركبات الرائحة والطعم، والشموع، والأصباغ (الكلوروفيل، أشباه الكروتين ونواتج تفككها)، ومركبات تحوي الكبريت (مثل ثيوغلوكوزيدات في زيوت اللفت)، ومركبات فينولية، وآثار من أيونات المعادن، وملوثات (مبيدات أو هيدروكربونيات متعددة الحلقيات) ونواتج الأكسدة التلقائية.

تتكون عملية التكرير من الخطوات الآتية:

- إزالة الليستين.
- إزالة الأصماغ.
- إزالة الحموض الدهنية الحرة.
- إزالة الرائحة.



الشكل 4.14: تكرير الزيوت

وفي المراحل السابقة تزال المركبات غير المرغوبة والملوثات. ويعطي الشكل 4.14 نظرة سريعة على عملية التكرير. وعملياً تعتمد خطوات التكرير على مدى جودة الزيت الخام ومكوناته الخاصة (مثال أشباه الكروتين في زيت النخيل أو الغوسيبول في زيت القطن). ويتّم خلال عملية التكرير الأخذ بالإجراءات الاحتياطية لتجنب حدوث تفاعلات غير مرغوبة كالأكسدة الذاتية والبلمرة.

- غياب الأكسجين (مع أنه لازم خلال النقل والتخزين)
- تجنب التلوث بالمعادن الثقيلة
- المحافظة على درجات الحرارة خلال التكرير وإنجازه ضمن أقل مدة ممكنة.

1.1.4.14 إزالة الليستين Removal of Lecithin

تعد هذه الخطوة من عملية التكرير هامة بخاصة في زيت اللفت وزيت فول الصويا. وتتم بإضافة الماء (2-3%) إلى الزيت الخام مؤدياً ذلك إلى إغناء السطح البينـــي زيت/ماء بالفوسفوليبيدات، بعدها ويسخن المستحلب المتكون إلى الدرجة 80°م وبعدها يفصل أو يُنقي بالطرد المركزي. يعزل الليستين الخام (قارن 1.1.4.3) من الطور المائي ويحصل عليه كليسيتين خام نباتـــي بعد تبخير الماء تحت التفريغ.

2.1.4.14 إزالة الصموغ Degumming

يتم تخثر البروتين والكربوهيدرات دقيقة التبعثر الموجودة في الزيت بإضافة حمض الفوسفور (0.1% من وزن الزيت). بعدها يضاف ما يساعد على الترشيح ويصفى الزيت بالترشيح. وتزيل هذه المرحلة أيضاً الفوسفوليبيدات المتبقية من مرحلة سابقة.

3.1.4.14 إزالة الحموض الدهنية الحرة (إزالة الحموضة) Removal of Free Fatty Acids (Deacidification)

هناك عدد من الطرق لإزالة الحموضة من الزيوت والدهون. ويعتمد اختيار الطريقة الملائمة على كمية الحموض الدهنية الحرة الموجودة في الزيت الخام أو الدهن وأكثر الطرق استعمالاً هي إزالة الحموض الدهنية بإضافة 15% هيدروكسيد الصوديوم (التكرير القلوي). وهذه الطريقة ليست سهلة تقنياً لأنه يجب تجنب حدوث الحلمهة وإزالة صابون الصوديوم (soap–stock) الذي يميل إلى تشكيل مستحلبات ثابتة بالغسل بالماء الساخن. وبعد التجفيف في الفراغ فقد يحتوي الزيت 0.05% فقط من الحموض الدهنية الحرة و60 إلى 70 ppm من صابون الصوديوم. أما عندما يعامل الدهن أو الزيت بحمض الفوسفور المخفف فإن محتوى صابون الصوديوم يتناقص إلى 20 ppm ويزال جزء من أيونات المعادن الثقيلة.

يحتاج الدهن (الزيت) الذي يحوي كمية مرتفعة من الحموض الدهنية الحرة إلى كمية عالية نسبياً من القلوي لاستخلاصها،

وهذا يؤدي إلى فقد كبير لا يمكن تجنبه في الزيت المتعادل لحدوث الحلمهة القلوية. ولذلك وفي مثل هذه الحالات غالباً ما يستبدل الاستخلاص بالقلوي بإزالة الحموضة بالتقطير (5.1.4.14).

وفي حالات خاصة فإن الاستخلاص باستعمال سائل/سائل مختار بعناية يمكن أن يكون هاماً. يستخلص الإيثانول الحموض الدهنية الحرة فوق مستوى 3% من ثلاثي أسيل غليسيرول في الزيت الخام، وهذه طريقة مناسبة لمعالجة الزيت الذي يحوي استثنائياً كمية عالية من الحموض الحرة. يمكن للفورفورال في درجة حرارة معينة، أن يستخلص فقط ثلاثي أسيل غليسيرول متعدد اللاشباع. وإن البروبان تحت الضغط يقوم بإذابة ثلاثي أسيل غليسيرول المشبعة بصورة مفضلة ويترك خلفه ثلاثيات الغليسيريد اللامشبعة مع المادة اللامتصبة. يستعمل البروبان المضغوط في تجزئة الزيوت البحرية، مثل إنتاج مركزات فيتامين A.

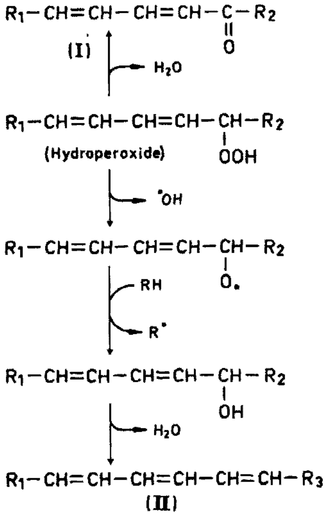
4.1.4.14 التبييض Bleaching

يُحرَّك الزيت أو الدهن لإزالة الأصباغ النباتية (الكلوروفيل، أشباه الكروتين) ونواتج الأكسدة التلقائية لمدة 30 دقيقة بوجود سيليكات الألومنيوم (ترابة فوليِّر للتبيض) وتحت التفريغ في الدرجة 90°م. وتُنشط السيليكات قبل استعمالها، بوضعها في الماء على هيئة معلق وإضافة حمض كلور الماء، بعد ذلك تغسل بالماء ثم تجمع وتجفف وعادة يستعمل من السيليكات ما يعادل 0.5-2 % من وزن الزيت (الدهن). وغالباً ما يستعمل مع السيليكات 0.1-0.4% من الفحم المنشط. ويزال الزيت المبيض من المادة المبيضة بالترشيح. ويمكن استرجاع الزيت الممتص بالاستخلاص بالهكسان وتدويره إلى عملية التكرير. ويزال أيضاً في عملية التبيض بقايا الصابون القلوي والأصماغ وجزء من المادة اللامتصبنة وأيونات المعادن الثقيلة.

الجدول 14.14: إزالة أصباغ الكلوروفيل في تكرير زيت اللفت (القيم في ملغ/كغ).

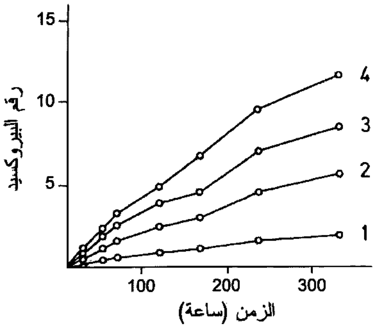
	الكميات بعد			
	الزيت الخام	تعديل الحمض	التبيض	إزالة الرائحة
كلوروفيل A	2.62	0.89	0.028	0.007
كلوروفيل B	2.92	0.08	0.059	0.023
فيوفايتين A	35.6	31.5	0.235	0.108
فيوفايتين B	4.99	6.85	0.071	0.036
المجموع	46.1	39.3	0.393	0.174

إن بعض الزيوت والدهون التـي تحوي حموضاً دهنية متعددة الإشباع تُبدي زيادة في امتصاصها الضوء عند الموجة 270nm. وهذا راجع إلى تفكك الهيدوبيروكسيدات، المتشكلة بالأكسدة التلقائية، إلى أوكسو-داي أيين (I) وحموض دهنية تحوي ثلاثة روابط مزدوجة (II).



(4.14)

كما يُرى في الجدول 14.14 تزال من زيت اللفت أصبغة الكلوروفيل ونواتج تدركه أثناء عمليات التبييض، وعلى أية حال، فإن المتبقي منها الذي يتراوح بين 70-1200 kg/μg في زيوت النبات المكررة، يمكن أن يظل قادراً على تسريع الأكسدة الضوئية (الشكل 5.14)، ونتيجة لثباتها العالي للضوء فإن الفيتوفاتين مؤكسدات ضوئية أقوى من الكلوروفيل وكما يتبين من الجدول 14.14 فإن أصبغة الفيتوفاتين هي السائدة.



الشكل 5.14: أكسدة زيت الصويا بتعريضه لضوء الغرفة (بحسب *Usuki* وزملاؤه، 1984). (1)، (2)، (3)، (4) تحوي 39، 233، 425، 623 ميكروغرام/كغ بالتتابع من مزيج كلوروفيل A، كلوروفيل B، فيوفايتين A، فيوفايتين B (1:3:10:3).

5.1.4.14 إزالة الرائحة Deodorization

إن إزالة الرائحة هي في الأساس تقطير البخار تحت التفريغ (190-230°م، 0.5-10 ملي بار). ويفصل في هذه المرحلة من التكرير المركبات الطيارة مع مواد النكهة غير المرغوبة الموجودة في الزيت أو الدهن. وتأخذ مرحلة إزالة الرائحة مدة ما بين 20 دقيقة إلى 6 ساعات اعتماداً على نوع الدهن أو الزيت ومحتواه من المركبات الطيارة.

تقدر الخسارة في كمية الزيت أو الدهن في هذه المرحلة من التكرير 0.2%. وفي الواقع يمكن إهمال هذه الخسارة لأن قطيرات الزيت التـــي يحملها البخار تلتقط بحواجز أو من قبل نظام مصايد خارجي.

يمكن الجمع بين مرحلة إزالة الرائحة وإزالة الحموضة بالتقطير عندما يحتوي الزيت كمية قليلة من المواد المرافقة أو أزيل قسم كبير منها في مرحلة إزالة الأصماغ والتبيض، أي بعد تخفيض كمية الفوسفوليبيدات إلى أقل من 5 ملغ/كغ. وبما أن الحموض الدهنية أقل تطايراً بالبخار من مواد النكهة تستعمل درجات الحرارة العالية (حتـــى 270°م) في عملية إزالة الرائحة. تتفكك أشباه الكروتين، وبذلك يبيض زيت النخيل بالحرارة في هذه العملية. ويسمى بالتكرير الفيزيائي جمع إزالة الرائحة مع إزالة الحموضة بالتقطير، وهذا الجمع هو الخيار الصحيح في حالة وجود تراكيز عالية من الحموض (1% -0.7 <). وهنا يمكن تجنب طرح كميات كبيرة من الماء بعد الاستخلاص بالقلوي. يضاف إلى ذلك أن تجمع الحموض الدهنية كنواتج ثانوية لها جودة عالية أفضل من الحموض الدهنية المكررة والمحضرة بالاستخلاص بالقلوي (قارن 3.1.4.14).

يحدث في مرحلة استعمال البخار والتكرير الفيزيائي تصاوغ في الروابط المزدوجة لحمض لينولبيك ولينولينيك، ولكن إلى حد صغير. ولهذا السبب يلجأ إلى استعمال جهاز HPLC لتعيين المتصاوغات لحمض لينولييك للتمييز بين الزيوت النباتية الطبيعية والمكررة (قارن 4.3.5.14).

6.1.4.14 ضبط جودة المنتج Product Quality Control

يتم إجراء تحليل الحموض الدهنية الحرة (كميتها عادة أقل من 0.05%) وتحليل ما يستطاع من الملوثات إضافة إلى إجراء التقويم الحسي. تعطي البيانات الموجودة في الجدول 15.14 كميات المبيدات والمركبات العطرية متعددة الحلقات التـــي تزال

بمرحلة إزالة الرائحة. وتزيل هذه المرحلة، أيضاً مركبات الرائحة المرغوبة التـــي تميز بعض الزيوت التـــي يحصل عليها بالضغط على البارد مثل زيت الزيتون.

لا يتغير تركيب الستيرولات النباتية والتوكوفيرولات بصورة كبيرة خلال التكرير. ولذلك فإن تحليل هذه المركبات مناسب لتمييز نوع الدهن. ومن جهة أخرى يمكن أن يزداد الكولسيترول خلال التعريض للبخار بسبب انشطار الغلايكوزيدات. ففي زيت النخيل، كمثال، فإن نسبة الكولسيترول في جزء الستيرولات يزداد من 2.8% إلى 8.8%.

الجدول 15.14: إزالة الاندرين والهيدروكربونيات متعددة الحلقات خلال تكرير زيوت الطعام (ميكروغرام/كغ)

المركب	الكمية في الزيت الخام	الكمية في الزيت بعد تعديل الحمض	تبيض	إمرار البخار
اندرين	620[a]	590	510	<30
انثراسين	10.1[b]	5.8	4.0	0.4
فينانثرين	100[b]	68	42	15
2,1-بنـــزو-انثراسين	14[b]	7.8	5.0	3.1
4,3-بنـــزوبيرين	2.5[b]	1.6	1.0	0.9

[a] زيت الصويا.
[b] زيت اللفت.

2.4.14 الهدرجة Hydrogenation

1.2.4.14 الملاحظات العامة General Remarks

يتم التزود بالزيوت السائلة من مصادر طبيعية، ويوجد رغبة كبيرة في الحصول على جزء من الدهون كمادة جامدة أو شبه جامدة في درجة حرارة الغرفة. وفي عام 1902 طور *W. Normann* طريقة لتحويل الزيوت السائلة إلى دهون جامدة، تعتمد على هدرجة ثلاثي أسيل غليسيرول غير المشبعة باستعمال Ni كمحفز وسمّي العملية "تقسية الدهون". وبسرعة أحرزت هذه الطريقة أهمية اقتصادية كبيرة حتـــى أن الزيوت البحرية أصبحت مناسبة لاستهلاك الإنسان بعد عملية التقسية هذه. وينتج اليوم أكثر من 4 ملايين طن من الدهن كل عام على مستوى العالم من هدرجة الزيوت، يستهلك معظمها في الغذاء.

يمكن هدرجة كامل ثلاثي أسيل غليسيرول غير المشبع، مؤدياً إلى إعطاء دهون طبخ درجة انصهارها مرتفعة، ودهون قلي ودهون لمنتجات المخابز أو يمكن أن يهدرج جزئياً، حيث تزود السوق بالمنتجات الآتية:

- زيوت غنية بالحموض الدهنية ذات رابطة مزدوجة واحدة. وهذه مقاومة للأكسدة التلقائية ولها عمر تخزينـــي مشابه لزيت الزيتون. وتستعمل كزيت للسلطة أو كسمنة (شورتينيغ).
- منتجات يُهدرج فيها حمض لينولينيك، إلا أن الحموض الدهنية الأساسية، كمحض لينولييك لا تُمس، ومثالها زيت الصويا، حيث يهدرج انتقائياً لزيادة ثباته تجاه الأكسدة.
- دهون تنصهر بدرجة قريبة من 30°م ولها اتساق مرن وممدود في درجة حرارة الغرفة.

ولاشك بأن الزيوت المهدرجة كلياً أو جزئياً هي مواد أولية هامة لصناعة المرغرين وتخدم كدهون للقلي العميق (قارن 8.4.14).

2.2.4.14 المحفزات Catalysts

عرضت مبادئ تحفيز الهدرجة غير المتجانسة لثلاثي أسيل غليسيرول غير المشبعة في الفقرة 4.2.3.2.3. وأكثر المحفزات استعمالاً هو النيكل المرتبط بالحامل. ويقوم نيكل رانـــي (Raney) والنحاس ومعادن نبيله بتأدية أغراض خاصة. ويعتمد

اختيار المحفز على الأسس الآتية:

- النوعية التخصصية للتفاعل.
- مدى تشكل المتصاوغات المفروقة.
- مدة النشاط والكلفة.

لتعيين تخصص المحفز يجب تعيين سرعات التفاعل لكل مرحلة من الهدرجة. وتبسيطاً يوجد ثلاث سرعات تفاعل (K) مكتنفة (AG = أسيل غليسيرول).

$$\text{Triene-AR} \xrightarrow{k_3} \text{Diene-AR} \xrightarrow{k_3} \text{Monoene-AR} \xrightarrow{k_1} \text{Saturated-AR}$$

AR-acylresidue (5.14)

تتطلب التفاعلات التحفيزية في المخطط السابق أن تكون الثوابت بالشكل التالي: $K_3 > K_2 > K_1$. وتحدد المعادلات الآتية التخصص النوعي "S".

$$S_{32} = \frac{k_3}{k_2};\quad S_{21} = \frac{k_2}{k_1};\quad S_{31} = \frac{k_3}{k_1} \qquad (6.14)$$

وهذا يعنـــي أنه كلما كانت قيمة S أعلى كانت الهدرجة في تلك المرحلة أسرع. ولذلك فإن التخصص النوعي (أو الانتقائية) متناسبة مع قيمة "S". وتبين بالنسبة إلى الأنواع الثلاثة من المحفزات المذكورة في الجدول 16.14 أن عملية الهدرجة من داي اين ← مونواين بوساطة Ni_3S_2 وهدرجة تري اين ← مونواين بالنحاس تتسارع مع وجود تخصص نوعي ملحوظ. فالنحاس بصورة خاصة مناسبة لتخفيض محتوى حمض لينولينيك في زيت الصويا وزيت اللفت. ولكن المحفزات من النحاس ليست ذات كفاية اقتصادية لعدم إمكانية استعمالها لأكثر من مرتين وتشكل إزالتها كاملاً، وهو شيء ضروري، لأنها معدن نشيط كمؤكسد، عملية متعبة ومملة.

الجدول 16.14: خصائص محفزات الهدرجة

المحفز	الانتقائية		الحموض الدهنية
	S_{32}	S_{21}	المغروقة (الوزن %)[a]
النيكل	3 – 2	40	40
Ni_3S_2	2 – 1	75	90
النحاس	12 – 10	50	10

[a] عبر عن الحموض الدهنية المفروقة كحموض أحادية عدم الإشباع وحسب مجموعها كحمض إيلاديك.

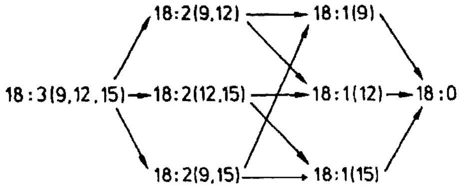
إن المعادن النبيلة أكثر تفاعلاً من النيكل بما يعادل 100 مرة ولكنها غير مستعملة لارتفاع كلفتها. ومن المنافع الهامة إمكانية تكرار استعمال النيكل حتـــى 50 مرة ضمن الشروط الآتية: أولاً يجب إزالة الحموضة من الزيت، وأن يكون خالياً من الصمغ ومواده وأن لا يحتوي مركبات الكبريت (قارن زيت اللفت 5.2.2.3.14). وإن عدد المرات التـــي يحافظ فيها النيكل على بقاء نشاطه مقارنة بكلفته تجعله في المقدمة إضافة إلى فوائد لا تستطيع المحفزات الأخرى تجاوزها. ولإنتاج محفزات حاملة النيكل، تنقع تربة كيسيل غور أو زيولايت في هيدروكسيد النيكل، الذي يرسب من محلول نترات النيكل مع هيدروكسيد أو كربونات الصوديوم، ثم يرجع الراسب من هيدروكسيد النيكل بعد تجفيفه إلى نيكل باستعمال الهيدروجين في الدرجة 350-500°م.

للحصول على محفزات نيكل بدون حوامل يضاف معلق فورمات النيكل إلى الدهن وبعدها يفكك بالحرارة.

$$Ni(HCOO)_2 \xrightarrow[(200-250°C)]{} Ni + 2CO_2 + H_2 \qquad (7.14)$$

تسمى المحفزات التـــي يصل فيها محتوى N: 22-25% باسم حاملات النار (Pyrophoric) ولهذا السبب تُطمر في الدهن وتباع في الأسواق على هذا الشكل. لتقويم المحفزات طورت برامج حسابية لتعيين الانتقائية العملية للمحفز اعتماداً على تركيب الحموض الدهنية للمادة الأولية والناتج المهدرج.

خلال الهدرجة يعطي حمض لينولينيك، من ضمن حموض أخرى، حموض أيزولينولييك وأيزوأولييك (قارن التفاعل 8.14).



(8.14)

يزداد التنوع في تفاعلات المنتجات في الهدرجة الجزئية للدهن بوجود التصاوغ الموضعي والمتصاوغات الفراغية للروابط المزدوجة، فتعطي هدرجة زيت الصويا بوجود محفز النحاس، كمثال، عدداً من الحموض الدهنية مفروقة أحادية الرابطة المضاعفة (الجدول 17.14). ويتأثر مدى حدوث التصاوغ من ضمن عوامل أخرى تؤثر فيه، بنوع المحفز المستعمل في الهدرجة. ولذلك تبذل الجهود لتقليل تشكل الحموض الدهنية المفروقة خلال عملية الهدرجة لأن هذه الحموض المفروقة لها تأثير مؤذٍ في تركيب شحوم الدم. ونضيف بأن وجود الدهن المهدرج ضمن مزيج يكشف بسهولة عبر تمييز الحموض الدهنية المفروقة، أي باستعمال مطيافية IR أو الكروماتوغرافيا الغازية (قارن 3.2.5.14).

يَكمن عيب آخر للهدرجة الجزئية لزيت ما في طرز متصاوغات حمض لينولييك المتشكلة، حيث يتشكل متصاوغان خلال الهدرجة حمض لينوليلاديك 18:2 (9 مفروق، 12 مقرون) وحمض 18:2 (9 مقرون، 12 مفروق)، وهما حمضان غير أساسيين، بعكس حمض لينولييك (قارن الفقرة 2.1.2.3).

الجدول 17.14: تركيب الحموض الدهنية لزيت الصويا قبل وبعد الهدرجة بوجود محفز نحاس

حمض دهنـــي	هدرجة	
	قبل (وزن %)	بعد (وزن %)
16:0	10.0	10.0
18:0	4.2	4.2
18:1 (9)	26.0	30.4
18:1[a]	0	5.5
18:2 (9, 12)	52.5	42.5
18:2 (مترافق)[b]	0	0.7
18:2[c]	0	5.2
18:3 (9,12, 15)	7.3	0.7

[a] هذا الجزء يحوي ثمانية حموض دهنية مفروقة: 18:1 (7 tr) –18:1 (14 tr)، المكونات الرئيسية 18:1 (10 tr)، 18:1 (11 tr).

[b] تتكون من حموض دهنية مقرونة مختلفة.

[c] حموض ايزولينولييك مع ايزولينوليديك.

3.2.4.14 العملية The Process

يحصل على الهيدروجين الذي تحتاجه الهدرجة بالتحلل الكهربائـــي لمحلول مائي مخفف من KOH وخلال تحول الماء إلى غاز.

$$H_2O + C \rightarrow H_2 + CO$$
$$CO + H_2O \rightarrow H_2 + CO_2 \qquad (9.14)$$

ومن تفكك الغاز الطبيعي ببخار الماء

$$CH_3(CH_2)_x\, CH_3 + H_2O \rightarrow H_2 + CO$$
$$CO + H_2O \rightarrow H_2 + CO_2 \qquad (10.14)$$

وفي الحالتين يجب إزالة المركبات الجانبية السامة H_2S وCO إزالة تامة.

تنجز عملية الهدرجة في معقم مزود بمحرك حيث يكون الهيدروجين تحت ضغط 1-5 بار ودرجة الحرارة 150-220°م. وتهدف التطورات الحديثة في عملية الهدرجة إلى جعلها مستمرة، أي في مفاعلات ذات رفوف ثابتة. وتستعمل إحدى الطرق الجديدة للهدرجة وحدة هدرجة تدويرية تعتمد على التدوير ومجهزة ببزبازه بخ ومبادل حراري خارجي ومضخة للتدوير.

تؤثر شروط العملية تأثيراً واضحاً على التركيب وبالتالي على اتساق الناتج النهائي. وتحبذ الهدرجة الانتقائية للروابط المزدوجة بوجود تركيز مرتفع من المحفز (اعتماداً على نشاط Ni، ويكون التركيز 200-800غ/طن دهن)، والحرارة العالية، وضغط هيدروجين منخفض. وتجري على الدهن بعد هدرجته عملية ترشيح وإزالة الحموضة منه، ويُبيّض وتزال رائحته خلال عملية تنقية إضافية (قارن 3.1.4.14 – 5.1.4.14).

تتأثر بعض مكونات المادة غير المتصبنة بعملية الهدرجة، حيث يتم هدرجة أشباه الكروتين ومنها فيتامين A بشدة وتهدرج بعض الملوثات من المبيدات الحاوية الكلور. لا تتأثر الستيرولات عادة في شروط التشغيل العادية، ولا تتغير نسب ومستويات التوكوفيرولات.

3.4.14 الأسترة البينية Interesterification

تتعرض الدهون والزيوت الطبيعية إلى أسترة بينية شديدة خلال عملية الهدرجة، التـــي تتضمن إعادة ترتيب أو توزيع مجموعات الأسيل عشوائياً ضمن ثلاثي أسيل غليسيرول وبالتالي إعطاء زيوت ودهون ذات خصائص جديدة. واذا اخترنا المواد الأولية ومتثابتات عملية الهدرجة يمكن التحكم بالأسترة البينية والحصول على دهن له خصائص انصهار واتساق تتوافق مع الاستعمال المراد له (دهون مفصلة).

عرضت أساسيات الأسترة البينية في الفقرة 3.1.3.3 ويستعمل دائماً في معظم الحالات ميتيلات الصوديوم كمحفز، حيث يحرك الدهن الجاف والمبيض والمزال حموضته بالدرجة 70-100°م تحت التفريغ وبوجود المحفز الكحولات (0.1-0.3% من وزن الدهن). وعند انتهاء التفاعل يخرب المحفز بإضافة الماء ويزال المحفز المتفكك والصابون الناتج من الدهن (الزيت) بتكرار الغسل بالماء، والناتج الذي جرى عليه الأسترة البينية يبيض (الفقرة 4.1.4.14) وتزال رائحته (5.1.4.14).

يوضح الجدول 8.14 التغيرات التـــي تجري في ثلاثيات الغليسيريد التـــي أحدثتها هذه العملية وتأثيراتها في درجات انصهار الدهن.

تتحسن الخصائص الخبيزية لدهن الخنـــزير (تحسن حجم ونعومة منتجات الخبز) بالأسترة البينية. يُعزى هذا التحسن إلى التوزيع المتجانس لحمض بالميتيك في ثلاثي أسيل غليسيرول.

يضاف إلى ذلك فإن الأسترة البينية ذات أهمية في صناعة مختلف أنواع المرغرين ذات التركيب المحدد، ومثالها:

- المرغرين النباتـــي وفيه 30% (وزن/وزن) من حمض 18:2 (12,9) وينتج بالأسترة البينية الجزئية لزيت عباد الشمس المقسى جزئياً والممزوج مع زيته السائل الطبيعي.
- الأسترة البينية لزيت النخيل وزيت بذرة النخيل أو زيت جوز الهند (1:2) مع استعمال 6 أجزاء من هذا المزيج مع 4 أجزاء من زيت عباد الشمس لإعطاء مرغرين يحتوي 20 – 25% وزناً حمض لينولييك ولا يحتوي دهناً مهدرجاً.

الجدول 18.14: تغيرات في طرز ثلاثي أسيل غليسيرول في الهدرجة الجزئية لزيت النخيل عبر الأسترة البينية

نقطة الانصهار	قبل إجراء الاسترة البينية	استرة بينية بطور واحد	استرة بينية مباشرة
نقطة الانصهار (°م)	41	47	52
ثلاثي أسيل غليسيرول[a] في مول %			
S_3	7	13	32
S_2U	49	38	13
SU_2	38	37	31
U_3	6	12	24

[a] S: حموض دهنية مشبعة، U: حموض دهنية غير مشبعة.

4.4.14 التجزيء Fractionation

تتم في عملية البلورة التجزيئية إزالة مكونات الدهون غير المرغوبة أو الإغناء بثلاثي أسيل غليسيرول المرغوبة (TG). وقد أدى الطلب المتزايد لمصنعي الأغذية إلى دهون خاصة نوعية ذات صفات معيارية إلى إنتاج وعزل أجزاء خاصة على نطاق واسع، وبخاصة من زيت النخيل والدهون والزيوت الواردة في الفقرة 2.2.2.3.14. تستعمل الطرق الآتية في البلورة التجزيئية للدهون: يبرد الدهن ببطء المصهور حتـــى تتبلور وبصورة انتقائية TG مرتفعة الانصهار، أي بدون أن يتشكل مزيج من بلورات TG منخفضة وعالية الانصهار. ويفترض أن الفصل إلى جزأين أو أكثر هو شيء مرضي عندما تختلف مجال درجات الانصهار للأجزاء بـــ 10°م على الأقل. وتفصل البلورات المتشكلة أما بالترشيح بالغسل بمحلول توتري. وفي الحالة الأخيرة تمتص بلورة الدهن عامل خفض توتر سطحي ذواب في الماء مثل دودوسيل سلفات الصوديوم وتكتسب البلورة الخصائص المحبة للماء: تنقل بعدها البلورات إلى الطور المستعلق المائي المعزول حيث يسخن ويسترجع TG كدهن سائل.

ويمكن الحصول على بلورة تجزيئية أكثر دقة بإجراء إذابة للدهن في الهكسان أو بعض المذيبات الأخرى الملائمة. إلا أن تقطير المذيب واسترجاعه هي عملية مستهلكة للوقت، ولذلك فأن استعمال هذه الطريقة مبررة فقط في حالات خاصة جداً. في خطوة عملية التشتية لزيت اللفت (كانولا)، وزيت القطن، أو زيت عباد الشمس، تزال كميات صغيرة من TG عالية الانصهار أو الشموع والتـــي يمكن أن تسبب عكراً خلال التبريد. ويعتمد أساس التشتية على البلورة التجزيئية عبر التبريد البطيء للزيت، كما وضح في الأعلى. ومن الطرق الأخرى لإنتاج زيت ثابت في التبريد تعتمد على استعمال مثبطات البلورة، وهي استرات أحادي وثنائي أسيل غليسيرول لحمض سكسينيك... الخ.

وقد أوجز تطبيق الاستخلاص التجزيئي للدهن والزيت بدلاً من البلورة في الفقرة 3.1.4.14.

5.4.14 المرغرين، التصنيع والخصائص Margarine – Manufacturing and Properties

وصف مخترع المرغرين *Mège Mouries*، في براءة اختراعه التـــي صدرت في عام 1869 عملية لإنتاج دهن قابل للمدّ من دهن البقر الذي يكون بديلاً وتقليداً للزبدة اللبنية المكلفة والنادرة. وأعطيت الاسم مرغرين استناداً إلى افتراض أن حمض

مرجريك (17:0) هو حمض دهنـــي سائد في دهن البقر. وهذا الافتراض برهن أنه خاطئ (راجع الجدول 3.14) إلا أن الاسم الجديد بقي مستعملاً.

الجدول 19.14: أمثلة من أنماط المارغرين

النمط	التعليق
A. مرغرين المنـــزل	
منتج معياري	على الأقل 50% من الدهن من الزيوت النباتية، والباقي دهن حيوانـــي
مرغرين نباتـــي	على الأقل 98% من الدهن من الزيوت النباتية، يحتوي على الأقل 15% حمض لينولييك
مرغرين مغنـــي بحمض لينولييك	على الأقل 30% حمض لينولييك، والباقي مثل المارغرين النباتـــي.
B. مرغرين بنصف دهن	تحوي نصف كمية الدهن، وهذا النوع غير ملائم للخبز أو القلي
C. مرغرين مصهور	عملياً خالٍ من الرطوبة والبروتين. ومعطر بثنائي أستيل وحمض الزبدة، قوام ناعم، مع بلورات TG كبيرة تعطيه القوام الحبـــي، يستعمل في الطبخ والقلي والخبز.
D. أنماط خاصة للتصنيع	
مرغرين الخَبزْ	معطر بشدة بمركبات ثابتة حرارياً تساهم في رائحة منتجات الخبز. درجة انصهار TG معتدلة
مرغرين لإنتاج المعجنات	معطر بشدة، فيه TG درجات انصهارها عالية ومطمورة في طور الزيت، مناسب لبسط العجينة إلى رقائق، مستعمل في إنتاج معجنات الرقائق.
مرغرين قشدي	غير معطر أو معطر قليلاً، له قوام ناعم، يحوي زيت جوز الهند بكمية عالية، ونحو 10% من حجمه هواء.

المرغرين منتج عالمي ينتج بكمية تزيد على 7 مليون طن في السنة، وهو مستحلب ماء في الزيت. وثباته يتحقق بزيادة لزوجة الطور الدهنـــي المستمر نتيجة لحدوث تبلور جزئي وإضافة عوامل الاستحلاب. وتُشكل بلورات الدهن شبكة ثلاثية الأبعاد، ويجب أن توجد هذه البلورات بهيئة β'-معدّلة، لأن تحول $\beta' \rightarrow \beta$ غير مرغوب لأن البلورات β-المعدّلة تسبب قواماً "رملياً" وهو عيب في البنية. تتبلور الدهون المهدرجة، التـــي غالباً ما تستعمل كمادة أولية، في الهيئة β'-المعدّلة عندما يختلف أطوال ثمالات الأسيل. إن دهن زيت اللفت المهدرج جزئياً والغنـــي بحمض أروسيك الذي استعمل في السابق في صناعة المرغرين يتبلور في الشكل-β'. إن زراعة زيت لفت له محتوى منخفض من حمض إردسيك في البداية أنتج دهناً يتألف بعد هدرجته الجزيئية، من 90% من حمض 18.0 و18,1، ونتيجة لهذا التجانس فهو يتبلور بشكل-β. كما حصل بتربية النبات على زيت ارتفع فيه 16:0 من 5% إلى 12% على حساب 18:1، وهذا كاف لاستقرار الشكل-β'.

1.5.4.14 التركيب Composition

تتأثر خواص المرغرين مثل القيمة الغذائية، وقابلية المد، والمرونة، وزمن التخزين ودرجة الانصهار، والتـــي تشبه تلك العائدة إلى الزبدة، بصورة أساسية بأنواع وخصائص مكونات الدهون الرئيسية. إن مجال اختيار المواد الأولية واسع ولذلك أنتجت أنواع عديدة من المرغرين (قارن الجدول 19.14).

تؤكد التشريعات على وجود دهن في المرغرين بنسبة 80% بالوزن (مرغرين الحمية 39-41% دهن) بالإضافة إلى نحو 18% ماء مستحلب. ويثبت المستحلب ماء/زيت بوجود مزيج من أحادي وثنائي أسيل غليسيرول (تقريباً 0.5%) وليستين خام (نحو 0.25%). بينما تحوي مرغرين الحمية نسباً أعلى من عوامل الاستحلاب. يضاف الحليب المقشود أو مسحوقه المعلق بالماء (بروتين حليب 1%، 2% في مرغرين شبه الدهنية) لإنتاج أنواع عالية الجودة من المرغرين. يساعد الكيزين في عمل عوامل الاستحلاب ويعطي مع اللاكتوز اللون المسمر المرغوب عند التسخين.

يصل رقم pH للطور المائي في المرغرين 4.2-4.5 بإضافة حمض سيتريك ولاكتيك. وهذا يؤثر في النكهة وفي الحماية من الفساد الميكروبـــي، مع تشكل معقدات مع أيونات المعادن الثقيلة. وتحوي المرغرين على مواد الرائحة المثالية للزبدة التـــي

يمكن إنتاجها بالتحميض الميكروبـي (قارن 2.3.2.10). وتوجد مواد مصنعة كيميائياً مثل ثنائي أسيتيل، وحمض بيوتريك، ولاكتونات C_{14}-C_8، وحموض دهنية هيدروكسي (قارن 41.3.5) و(Z)-4-هبتينال، يمكن استعمالها في المرغرين لإعطاء النكهة. ويستعمل ملح الطعام (0.1-0.2%) لتضخيم النكهة وتلون المرغرين بـ β-كروتين أو زيت النخيل غير المبيض والمكرر جيداً. ويراعي المحافظة على وجود 1 ملغ من α-توكوفيرول في غ حمض لينولييك، ويوضع في المنتجات ذات النوعية العالية الفيتامينات، حيث يضاف نحو 25 IU/ غ فيتامين A و1 IU/غ فيتامين D_2. ويتحقق من وثوقية المرغرين في بعض البلدان بإضافة مادة تستخدم كدليل عليها، وقد نصت عليها التشريعات. ويعد وضع زيت السمسم المكرر (لكشف انظر الجدول 22.14) هو أحد هذه المواد.

2.5.4.14 التصنيع Manufacturing

تصنع المرغرين بعملية مستمرة مكونة في الأساس من ثلاث مراحل:

- استحلاب الماء في الطور الزيتـي المستمر.
- تبريد المستحلب وتداوله آلياً.
- بلورة، وحفظ المستحلب من النوع ماء/زيت بالنـزع الفعّال للحرارة المتحررة من البلورة.

يجب أن يتبلور ثلاثي أسيل غليسيرول تفضيلاً في الشكل-β′ (قارن 2.1.3.3). لأن درجة الأنصهار العالية للشكل-β غير مرغوب به لإعطائها قواماً "رملياً". ويمنع تكون الحالة الانتقالية β′ → β بإضافة 1% ثنائي أسيل غليسيرول مشبع.

3.5.4.14 ضروب المرغرين Varieties of Margarine

يعطي الجدول 19.14 الملامح المميز لبعض طرز المرغرين.

6.4.14 مايونيز Mayonnaise

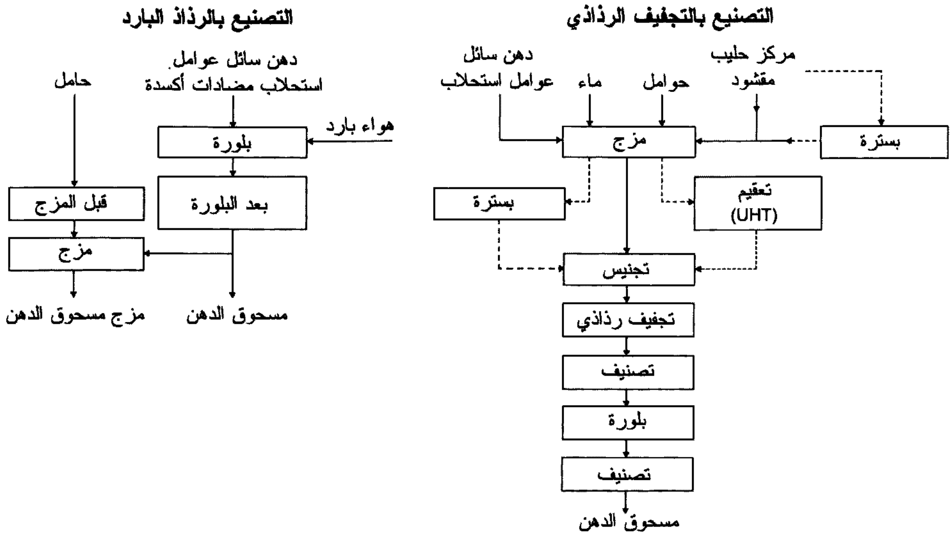
المايونيز مستحلب زيت في الماء (قارن 11.15.8) مكون من 50-85% زيت، و5-10% صفار البيض، وخل، وملح، وتوابل (قارن 3.2.4.11). يثبت المستحلب بفوسفوليبيدات صفار البيض. ويضاف إلى المنتجات التـي تحوي زيتاً أقل (50% >) عوامل تثخين القوام مثل النشا، والبكتين، وصمغ تراكانث، وصمغ أجار - أجار، وألجينات، وكربوكسي ميتيل سللوز، وبروتينات الحليب أو جلاتين. ويضاف مواد حافظة مثل حمض سوربيك وبنـزويك أو الاسترات الاتيلية لحمض باراهيدروكسي بنـزويك. ينتج المستحلب بمزج مكوناته وإمراره على مجانس وبعدها يعبأ.

7.4.14 مسحوق الدهن Fat Powder

تملك مساحيق الدهن ثباتاً أفضل تجاه الأكسدة التلقائية، بخلاف الدهون والزيوت، وهي أسهل تداولاً من المنتجات الغذائية مثل مساحيق الشوربة والحساء الجافة. وتصنع هذه المنتجات من الدهون النباتية الطبيعية أو المقساة، وفي بعض الأحيان يضاف في تصنيعها عوامل استحلاب وحوامل من البروتينات. وينتج أيضاً مساحيق الزبدة والقشدة.

يُري الشكل 6.14 مخططين أساسيين لتدفق إنتاج مساحيق الدهون.

ففي عملية الرذاذ البارد، يُرذّ الدهن المنصهر تحت ضغط عالٍ إلى غرفة البلورة ذات الهواء البارد والعاصف (–35°م)، حيث تتجمد جسيمات الدهن. وتغلف بعد إعادة بلورها لتجنب تكدسها. وفي عملية التجفيف الرذاذي يجنس الدهن مع عوامل الاستحلاب، والماء والحليب المقشود، ويجفف بالرذاذ وبالتالي يتبلور.



الشكل 6.14: إنتاج مسحوق الدهن

8.4.14 دهون القلي العميق Deep-Frying Fats

يستعمل تقليدياً من الدهون في القلي العميق تلك الدهون التـــي ارتفعت ثباتيتها تجاه الأكسدة التلقائية بعملية الهدرجة. ومن المعروف أن الحموض الدهنية المفروقة التـــي تنتج بهذه العملية (قارن 2.4.14) غير مرغوبة من الجانب الغذائي والفيزيولوجي. وعلى العكس، فإن المزيج الدهنـــي الذي يحتوي 70% حمض أوليبك و10% حمض لينولييك يقدم منتجاً يتصف بتحسن صفاته الغذائية ونكهته السارة (قارن 1.4.7.3). وتضاف كميات صغيرة من زيت السمسم (قارن 5.2.2.3.14) مع زيت معزول من نخالة الرز لإعطاء حماية ضد الأكسدة التلقائية. وهذا الزيت يحتوي استرات ستيرول لحمض فيروليك التـــي تدعى γ-اوريزنال (قارن 5.2.1.18) وحمض فيروليك هو المادة المضادة للأكسدة الفعّالة في هذه الاسترات.

5.14 التحليل Analysis

0.5.14 مجال التحليل Scope

إن المشاكل في مجال تحليل الزيوت والدهون تتضمن استعراف النمط، وتعيين تركيب المزيج، وكشف المضافات، ومضادات الأكسدة، الأصبغة اللونية، والملونات الخارجية (بقايا المذيب، المبيدات، المعادن النادرة، الزيوت المعدنية، الملدنات). يضاف إلى ذلك أن مجال تحليل الدهون يشمل تعيين المتثابتات الأخرى للجودة، مثل مدى حدوث تحلل الشحوم، والأكسدة التلقائية أو المعاملة الحرارية. ويدخل أيضاً ضمن الاهتمامات التحليلية مدى حدوث التكرير الذي تعرضت له الزيوت والدهون إضافة إلى تحري الدهون المقساة والمنتجات التـــي تم فيها الأسترة البينية.

1.5.14 تعيين الدهون في الأغذية Determination of Fat in Food

تعتمد طرق تعيين الدهن أو الزيت في الأغذية على الغالب على الاستخلاص إما باستعمال أثير الأتيلي أو أثير البترول ثم وزن الراسب الناتج من الاستخلاص. وقد تُعطي هذه الطرق نتائج غير صحيحة ولا يعوّل عليها، وبخاصة مع الأغذية حيوانية المنشأ. ويُرى في الجدول 20.14 كيف أن عينة من لحم البقر المملح عندما حللت، تأثرت نتائج كمية وتركيب الحموض الدهنية في بقايا الدهن بطريقة التحليل المتبعة. إضافة إلى الشحوم الحرة المتاحة، فإن وجود عوامل الاستحلاب، والتغيرات

التـــي تحدثها الأكسدة التلقائية، تؤثر في كمية الدهون المستخلصة وفي نسبة الشحم إلى غير الشحم في العينة. وفي الحقيقة لا يؤدي استعمال طريقة معيارية إلى إزالة العيوب الموجودة في الطرق التحليلية لتحليل الدهون. ولذلك ينصح في الحالات الخاضعة للتساؤل إلى إجراء تعيين كمّي للحموض الدهنية مع الغليسيرول.

الجدول 20.14: تعيين محتوى الدهن في اللحم البقري المملح المعلب

طريقة التحليل	كمية الدهن(%)[a]	تركيب الحموض الدهنية (غ/100 غ)			
		الحموض المشبعة	18:1(9)	18:2 (9,12)	18:3 (9,12,15)
1. العينة الجافة استخلصت بالأثير	7.9	3.98	2.06	0.05	0.08
2. جنست العينة في 95% ايثانول واستخصلت بالأثير	15.8	4.0	2.60	0.77	0.32
3. حلمهة العينة بـــ 4 مول/ل HCl (بالدرجة 60°م لمدة 30 د) واستخصلت بالأثير	12.3	5.66	3.94	0.95	0.71
4. حلمهة العينة بـــ HCl المركز (في الدرجة 100°م لمدة ساعة) أضيف الميتانول واستخلصت برباعي كلوريد الكربون	13.9	2.45	1.68	0.34	0.21
5. جنست العينة في مزيج كلوروفورم ميتانول (1:2 ح/ح)، غسلت بالماء واسترجع الكوروفورم	11.2	4.89	3.31	0.85	0.39

[a] عين الدهن بالوزن بعد تبخير المذيب.

يمكن إنجاز تحليل سريع ودقيق للدهون والزيوت في الأغذية باستعمال IR (قارن الفقرة 1.3.15) ومطيافية ^{1}H-NMR. وتعتمد هذه الطريقة على حقيقة أن نواة الهيدروجين في السوائل تتجاوب مع تأثيرات الطنين المغناطيسي العالية أكثر من تجاوب ذرات الهيدروجين غير المتحركة للمواد الجامدة. وهكذا فإن إشارات ^{1}H – NMR لسائل، مثل زيت ما، تختلف عن تلك العائد لمنسوج مادة غير زيتية، كالكربوهيدرات، البروتين، الماء المرتبط بقوة. وتتعلق شدة الإشارة مباشرة بكمية الزيت الموجودة. وهذه الطريقة لها قيمة كبيرة في انتقاء البذور الزيتية في أبحاث تربية النبات لأنها تجري على حبة واحدة بدون اضرارها بالطحن أو التجفيف، أي الاحتفاظ بقدرتها على الإنبات.

ونضيف أخيراً أن نسبة الجامد إلى المائع في ثلاثي أسيل غليسيرول في الدهون يمكن تعيينه بمطيافية ^{1}H-NMR.

2.5.14 تعيين هوية (استعراف) الدهون Identification of Fat

1.2.5.14 القيم المميزة Characteristic Values

حددت كيمياء الدهون القديمة، لاستعراف جودة زيت أو دهن وتعيينها كلاهما سلسلة من القيم المميزة التـــي يستعمل فيها قبط (أخذ) الكاشف لتقدير المجموعات الوظيفية المختارة أو لحساب مكونات الزيت أو الدهن. إلا أن ظهور الطرق التحليلية الحديثة، مثل الكروماتوغرافيا الغازية للحموض الدهنية، واستعمال HPLC لثلاثيات أسيل غليسيرول (قارن الفقرة 4.1.3.3) قد أدى إلى هجر كثير من هذه الطرق، وإن القيم التـــي لا تزال تستعمل للتفرقة بين الدهون أو الزيوت هي:

قيمة التصبن Saponification Value (SV). وتعرف بأنها وزن KOH (بالملغ) اللازم لحلمهة 1 غ دهن أو زيت في ظروف معيارية. كلما ارتفعت قيمة SV انخفض متوسط الوزن الجزيئي للحموض الدهنية في ثلاثيات أسيل غليسرول (الأمثلة موجودة في الجدول 21.14).

قيمة الحمض Acid Value (AV). هذه القيمة هامة لأنها تعطي وصفاً سريعاً لجودة الدهن. وتعّرف بأنها عدد ملي غرامات من KOH اللازمة لتعديل الحموض العضوية الموجودة في 1 غ دهن.

قيمة اليود Iodine Value (IV). وتعرف بأنها عدد غرامات الهالوجين، المحسوب كيود، الذي ينضم إلى 100 غ دهن (قارن

1.2.3.2.3). يتأثر قبط الهالوجين من قبل الدهن أو الزيت بمحتواه من حمض أولييك (IV: 89.9) حمض لينولييك (IV: 181) حمض لينولينيك (IV: 273). يعطي الجدول 21.14 أمثلة من قيمة اليود.

قيمة الهيدروكسيل Hydroxyl Value (OHV). يعكس هذا الرقم كمية هيدروكسي الحموض الدهنية، والكحولات الدهنية، وأحادي وثنائي أسيل غليسيرول والغليسيرول الحر.

الجدول 21.14: قيم اليود (IV) والتصبن (SV) لمختلف الدهون وزيوت الطعام

الزيت/الدهن	IV	SV	الزيت/الدهن	IV	SV
جوز الهند	256	9	بذور اللفت	255	30
بذرة النخيل	250	17	عباد الشمس	190	132
كاكاو	194	37	صويا	192	134
النخيل	199	55	الزبدة	225	30
الزيتون	190	84			
الفول السوداني	192	156			

2.2.5.14 التفاعلات اللونية Color Reactions

تعطي بعض الزيوت تفاعلات لونية نوعية خاصة بها تسببها وجود مكونات معينة. ويعطي الجدول 22.14 أمثلة مختصرة. ونجد أن هذه الاختبارات اللونية تعطي نتائج سلبية عندما تطبق على الزيوت المكررة لأن كثيراً من المكونات النوعية اللادهنية تزال من الزيوت عند التكرير.

الجدول 22.14: التفاعلات اللونية لاستعراف الدهن والزيت

التفاعل وفق[a]	التمييز
بدوين (فورفورال وحمض كلور الماء)	زيت السمسم
هالفن (كبريت وثنائي كبريت الكربون)	زيت بذرة القطن
فيتلسون[b] (حمض كبريت وبلا ماء حمض الخل)	زيت بذور الشاي

[a] الكواشف موجودة بين قوسين.

[b] هو تعديل لتفاعلات ليبرمان – بورشارد لكشف الستيرولات (قارن 4.2.8.3)

3.2.5.14 تركيب الحموض الدهنية وثلاثي أسيل غليسيريدات
Composition of Fatty Acids and Triacylglycerides

تتحرر ثمالات الأسيل من أسيل الغليسيرول على شكل أسترات الميتيل (قارن 3.1.3.3) وتحلل بهذا الشكل في الكروماتوغرافيا الغازية. هذا ويمكن أيضاً تحليل الحموض الدهنية الحرة باستخدام أطوار صلبة ثابتة مختارة. ويجب استخدام العمود الشعري في الكروماتوغرافيا الغازية للتفريق بين الحموض الدهنية المفروقة والمقرونة، التـي يحتاج إلى تعيينها لتحري وكشف الدهون المهدرجة جزئياً. يعطي الجدول 23.14 الحموض الدهنية التـي تستعمل كدلائل على هوية أو نمط الدهن أو الزيت. هذا ويجب إجراء خطوة إغناء قبل إجراء الفصل بالكروماتوغرافيا الغازية عند وجود حموض دهنية ذات أهمية تحليلية بكمية صغيرة.

وقبل عملية الأغناء تجري طرق تقنية خاصة مثل كروماتوغرافيا الفضة (قارن 32.3.2.3) أو التجزيء بتشكيل معقدات أضافية مع اليوريا (قارن 3.2.2.3) بالإضافة إلى طرق الكروماتوغرافيا التحضيرية العادية. والمثال هو الحموض الدهنية المتشعبة الميتيلية في الزيوت البحرية، حيث يتم أغناء هذه الحموض بطريقة اشتمال معقد اليوريا، بخلاف الحموض الدهنية المستقيمة السلسلة، لا تقدر على تشكيل هذه المعقدات وأن هذه الحموض الدهنية المتشعبة لا تتغير خلال عملية الهدرجة ولذلك يمكن

استعمالها كدلائل على وجود الزيوت البحرية، أي لكشف وجود الزيوت البحرية في الزيوت النباتية المهدرجة مثل المرغرين. والمثال الأخر هو استعمال الكروماتوغرافيا الغازية لتعيين الحموض الدهنية الفورانية في زيوت الصويا (قارن الجدول 9.3)، الذي يصبح ممكناً فقط بعد الأغناء برشاحة اليوريا.

الجدول 23.14: أدلة الحموض الدهنية الملائمة لتعيين أصل الزيوت والدهون

الحمض الدهنـــي	المحتوى (%)[a]	دليل على
4:0	3.7	دهن الحليب
12:0	45	جوز الهند، بذرة النخيل، دهن باباسو
18:1(9)	85 – 65[b]	بذور الشاي، الزيتون، البندق
18:3 (9, 12, 15)	9	صويا، لفت (وقد كان خالي من حمض أروسيك)
18:2 (9, 12)	70 – 50	عباد الشمس، جنين الذرة، بذرة القطن، جنين القمح، صويا
22:0	3	زيت فول السودانـــي
20:4 (5, 8, 11, 14)	0.6 – 0.1	دهن حيواني
18:1 (9, 12-OH)	80	زيت حبة الخروع
حموض دهنية مفروقة		زيت أو دهن مهدرج جزئياً أو كلياً
حموض دهنية متشعبة بالميتيل	1.6 – 0.2	دهن حيوانـــي[d]

[a] عندما يحذف مدى القيمة، تعطى النسبة المئوية لتركيب الحمض الدهنـــي كقيمة متوسطة.
[b] نسبة مئوية عالية من هذا الحمض دليل مميز.
[c] نحتاج هنا إلى الحذر، لأن دهن الحيوان من البقر قد يحتوي حتـــى 10% حموض دهنية مفروقة.
[d] هو نسبياً مرتفع في الزيوت البحرية (تقريباً 1%).

يجب الأخذ في الاعتبار عند تفسير نتائج تحليل الحموض الدهنية أن تركيب الحموض الدهنية عرضة لاختلافات كبيرة. فهذه الحموض تعتمد على العرق والعلف في حالة الدهون الحيوانية، وعلى طراز النبات والموقع الجغرافي للأرض المزروعة، والمناخ في حالة الدهون النباتية. ولذلك وضعت قيم دليلية لكل زيت أو دهن افرادياً (قارن الجدول 24.14) والتـــي تختلف من بلد إلى آخر.

الجدول 24.14: تركيب الحموض الدهنية في زيت عباد الشمس

	الوزن (%)	
	المتوسط	مجال[a]
16:0	6.2	10.0 – 3.0
16:1	0.08	< 0.1
18:0	4.75	10.0 – 1.0
18:1(9)	19.8	65 – 14
18:2 (9, 12)	67.0	75 – 20
18:3 (9, 12, 15)	0.08	< 0.7
20:0	0.34	< 1.5
20:1	0.15	< 0.5
22:0	0.89	< 1.0

[a] قيم دليل ألمانية

إن نسبة كمية الحمض الدهنـــي في الموقع 2 من ثلاثي أسيل غليسيرول إلى كميتها الكلية عامل (E factor, E = *enrichment*) مستقلة عن منشأ الزيت النباتـــي. وبعد حلمأة الدهون بالليباز البنكرياسي، وفصل 2-أحادي غليسيريد، وتحللها

بالميثانول الميتيلي يحدد التركيز في الموقع 2 باستعمال الكروماتوغرافيا الغازية ويحسب العامل E (في الجدول 25.14 مثال عن حمض لينوليك). ويمكن كشف الغش في زيت الزيتون بالزيوت المؤسترة بارتفاع العامل E لحمض بالميتيك (قارن 4.1.3.3).

الجدول 25.14: العامل E لحمض لينولييك في زيوت مختلفة

دهن/زيت	عامل
عباد الشمس	1.2
الذرة	1.3
الصويا	1.3
اللفت	1.7
فول السوداني	1.7

ونجد في كثير من الحالات أن طراز ثلاثي أسيل غليسيرول أكثر تعبيراً من تركيب الحموض الدهنية. ويتعين هذا الطراز بسهولة وسرعة بمساعدة HPLC وGC (قارن 4.1.3.3). ومثال ذلك كشف دهن غريب في دهن الحليب. لقد وضعت صيغ تسمح بكشف وتحري جميع الزيوت النباتية الهامة، والدهون الحيوانية حتى تراكيز 2-5% بالوزن نتيجة لوجود البيانات الواسعة عن تركيب ثلاثي أسيل غليسيرول (التفريق بـ GC اعتماداً على عدد الكربون). والطريقة القديمة لكشف دهن غريب، التي تعتمد على تناقص تركيز حمض بيوتريك بسبب الدهن الغريب، لا تكشف بصورة سليمة الإضافة حتى 20% بالوزن بسبب الاختلافات البيولوجية (3.5-4.5% وزن/وزن، 4:0).

4.2.5.14 المكونات الصغرى Minor Constituents

لا يمكن تمييز بعض الدهون بدون لَبْس عبر تركيبها من الحموض الدهنية أو ثلاثي أسيل غليسيرول ويمكن استعرافها بتحليل المكونات الصغرى في المادة غير المتصبنة. الأمثلة في الجدول 26.14.

لقد تحسن كشف غش الزيوت والدهون كثيراً بتحليل المكونات الصغرى باستعمال HPLC وGC. فلم يعد هناك حاجة إلى إجراء التصبين للعينات لإمكان كشف المركبات المؤسترة أو الحرة منفصلة عن بعضها.

الجدول 26.14: استعراف الدهن أو الزيت بتحليل مكونات المادة اللامتصبنة

تحليل	تعيين الهوية
سكوالين	زيت الزيتون والرز وزيت كبد السمك
كامبيسترول/ستيغماستيرول[a] (قارن 1.3.2.8.3)	بدائل زبدة الكوكو
كروتين (قارن 5.4.8.3)	زيت نخيل خام
γ-/β-توكوفيرول[b] (قارن الجدول 51.3)	زيت ذرة
γ-توكوفيرول (قارن الجدول 51.3)	زيت جنين القمح
γ-/α-توكوفيرول[b] (قارن الجدول 51.3)	زيت عباد الشمس
γ-/δ-توكوفيرول[b] (قارن الجدول 51.3)	زيت الصويا
كولسترول[c] (قارن 1.2.2.8.3)	الدهن الحيواني

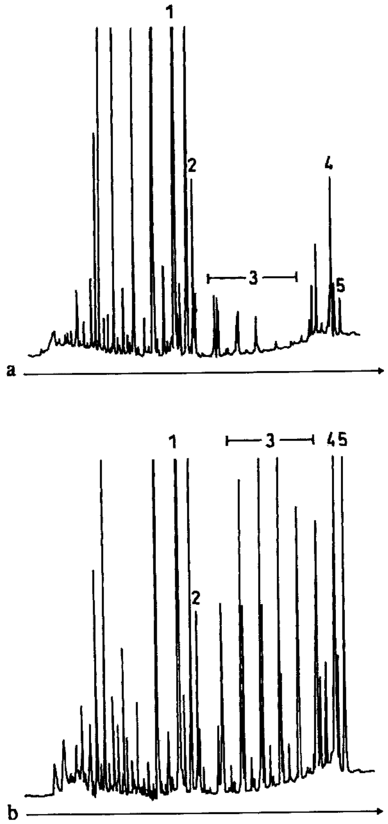
[a] نسب التراكيز صفة مميزة

[b] تركيز المركبات الفردية ونسبها صفات مميزة

[c] يجب أن يتجاوز تركيز الكولستيرول 5% من مجموع الستيرولات

إن الأمثلة على ذلك كثيرة ومنها التفريق بين عينات زيت الزيتون *البكر الممتاز* وبين زيت الزيتون *المصباح*. فبعد إجراء استرة مجموعات OH الحرة بحمض بيفاليك، فإن الكحولات الحرة، وأسترات الشموع، والحموض الحرة، والكحولات ثلاثية

التربين، والأسترات تشطف ضمن جزء ضيق نسبياً من HPLC وتفصل عن ثلاثي أسيل غليسيرول. وتنقل الشطافة إلى الكروماتوغرافيا الغازية وتحلل بعمود شعري غير قطبـــي. ويري الشكل 7.14 أن تمييزاً واضحاً قد تم بين زيت *المصباح* وزيت *البكر الممتاز*، لأن الزيت الأول يحوي كمية عالية من الشمع واسترات الستيرول (سيتوستيرول، 24-ميتيل سيكلو أرتينول) (قارن الفقرة 1.1.2.3.14).



الشكل 7.14: تحليل باستمرار على GC – HPLC لأجزاء الستيرولات والشمع في زيوت الزيتون. **a**. زيت بكر ممتاز، **b**. زيت مصباح. القمم 1: سايتوستيرول، 2: 24-ميتيلين سيكلو أريتينول، 3: استرات الشمع، 4: سايتوسيترول أستر، 5: 24-ميتيلين سيكلو أرتينول استر (بحسب *Grob* وزملائه، 1991).

5.2.5.14 درجات الانصهار Melting Points

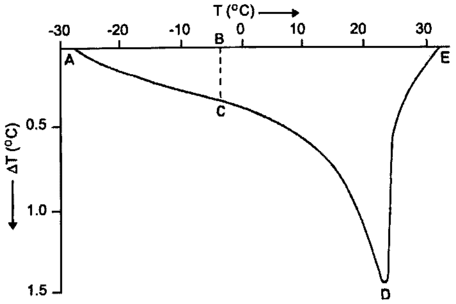
يمكن استخدام خواص الانصهار لكشف ومعرفة الزيوت والدهون بالإضافة إلى الكثافة النوعية، ومعامل الانكسار، واللون، واللزوجة.

يعين تركيب ثلاثي أسيل غليسيرول الموجودة في الدهون وأشكال بلوراته (قارن 2.1.3.3) نقاط انصهاره ومجال درجة الحرارة التـــي يحدث ضمنها الانصهار. إن بدء حدوث الانصهار ونقطة الانسياب والتدفق ونقطة الانتهاء هي ذات أهمية. ويتم تعيينها بطرائق معيارية. تعين خواص إنصهار الدهن بدقة أكبر باستعمال التحليل الحراري التفاضلي. يقاس الفرق في درجة الحرارة بين عينة الدهن والشاهدة، وهو مادة خاملة حرارياً، كتابع لدرجة حرارة التسخين (الشكل 8.14). وبهذه الطريقة تكشف وتعرف درجة الحرارة التـــي يحدث فيها الانتقال بين الأشكال المتعددة للدهن. يضاف إلى ذلك أن كمية ثلاثي أسيل غليسيرول الجامدة تقدر من خلال امتصاص الحرارة أثناء الانصهار على درجات حرارة مختلفة. وهكذا فإن جزء

ثلاثي أسيل غليسيرول (TG) لزيت جوز الهند يتجمد بالدرجة -3°م. يمكن حساب كميته من البيانات المسجلة على المنحنـــي (الشكل 8.14) وباستعمال المعادلة:

$$\text{زيت جوز الهند (TG جامد) \%} = \frac{\text{مساحة (BCDE)}}{\text{مساحة (AEDA)}} \cdot 100 \quad (11.14)$$

إن نسبة الجامد إلى السائل لثلاثي أسيل غليسيرول هامة في هدرجة الدهون وفي الأسترة البينية (قارن 3.4.14). ويمكن تعيين هذه النسبة أيضاً بقياس معامل الدهون الجامدة وذلك بقياس تمدد الدهون، أي زيادة حجم الدهون خلال الانتقال من الجامد إلى السائل باستخدام مطيافية ^{1}H-NMR (الفقرة 1.5.14).



الشكل 8.14: التحليل الحراري التفاضلي لدهن جوز الهند

6.2.5.14 القياس الكيميائي Chemometry

تتبع طرائق الاختبار الموجودة في القياس الكيميائي وقومت لحل المشاكل الصعبة في كيمياء الأغذية، مثلاً كشف وثوقية زيت الزيتون. وخُططت القياسات وقيمت باستعمال الحسابات والطرق الإحصائية ليمكن الحصول على الحد الأعلى من المعلومات الكيميائية. ومثال ذلك إضافة زيت البندق إلى زيت الزيتون، فقد قيّم طيف *Raman* من أجل هذا الكشف.

3.5.14 كشف التغيرات خلال التصنيع والتخزين Detection of Changes During Processing and Storage

إن العمليات المستعملة في الاستعادة والتكرير وشروط التخزين هي العوامل الرئيسية التـــي تؤثر في جودة الزيت والدهن المأكولين. يوجد عدد من الطرائق التحليلية المتاحة لتقدير وتقويم جودة الزيت والدهون ومدى تدهورها.

1.3.5.14 التحلل الشحمي Lipolysis

يتعين مدى التحلل الشحمي (قارن 1.7.3) بكمية الحموض الدهنية الحرة (FFA أو قيمة الحمض). فالزيوت التـــي يزيد فيها تركيز الحموض الدهنية الحرة عن 1% تعد عامة بأنها زيوت خام، بينما يعد دهن الخنـــزير بهذا المستوى من الحموض الحرة بأنه فاسد. والاستثناء هو زيت الزيتون، حيث يعد صالحاً للأكل حتـــى إذا بلغت الحموض الحرة 3%. تنخفض FFA إلى ما دون 0.1% بتكرير الزيوت والدهون.

لا توجد علاقة بين الإدراك الحسي لتدهور الجودة ومستويات الحموض الدهنية الحرة في الدهون التـــي تحوي ثمالات أسيل ذات وزن جزيئي منخفض (مثل الحليب، جوز الهند، بذرة النخيل) لأن بين الحموض الدهنية الحرة تأخذ المركبات وثيقة الصلة بالحس (عدد ذرات الكربون أقل من 14) عادة مكاناً ثانياً. إلا أن العلاقة الأفضل يقدمها تحليل الحموض الدهنية الحرة ذات الوزن الجزيئي المنخفض (قارن 1.1.7.5) لأنها تفصل أولاً عن الدهون، أي باستعمال مبادل أيونـــي، وتحرر من المبادل بالأسترة مع يوديد الأتيل، ثم تعين بالكروماتوغرافيا الغازية.

2.3.5.14 التدهور التأكسدي Oxidative Deterioration

تتدهور الزيوت والدهون بسرعة أحياناً بالأكسدة التلقائية لثمالات الأسيل غير المشبعة الموجودة فيها (قارن 1.2.7.3). ويوجد عدد من طرائق التحليل المطورة لتعيين مدى حدوث التدهور وللتنبؤ بالعمر التخزينـــي للدهن والزيت.

1.2.3.5.14 حالة الأكسدة Oxidation State

قيمة البيروكسيد تعتمد الطريقة لتعيين تركيز البيروكسيد على أساس إرجاع مجموعة هيدروبيروكسيد بـــ HI أو Fe^{+2}. ويُعبر عن نتيجة المعايرة اليودية بقيمة البيروكسيد. أما طريقة Fe^{+2} فهي أكثر ملائمة لتعيين التركيز المنخفض من هيدروبيروكسيد لأن الناتج من Fe^{+3} موجود في هيئة معقد فيري ثيوسيانات (رودانيد)، ويتم تعيينه بالقياس اللونـــي بحساسية كبيرة (الجدول 27.14، اختبار-Fe). يُظهر تركيز البيروكسيد مدى حدوث التدهور التأكسدي للدهون، ورغم ذلك، لا توجد علاقة بين قيمة البيروكسيد والتدهور في النكهة، أي مع الزنخ (الموجود أو المتوقع). ويعود السبب في ذلك إلى أن تدرك هيدروبيروكسيد إلى مركبات نكهة يتأثر بعوامل كثيرة جداً.(قارن 9.1.2.7.3) مما يجعل من احتفاظ الدهن أو الزيت بها أو تحولها لاحقاً إلى مركبات طيارة أمراً غير قابل للتنبؤ.

الجدول 27.14: خصائص التحليل المتعلقة بتعيين مدى أكسدة الحموض الدهنية غير المشبعة: نسبة حساسية طريقة مقياس الطيف الضوئي[a].

الطريقة		استرات مثيل حموض دهنية ذاتية التأكسد	
		18:2 (9,12)[b]	18:3 (9,12,15)[c]
امتصاص الأشعة فوق البنفسجية	234 nm	1.0	1.0
	270 nm	0.1	0.3
Fe^{2+} ثيوسيانيت (رودانيد)		9.4	6.3
اختبار حمض ثيوباربيوتريك	452 nm	0.1	0.5
	530 nm	0.1	1.0
اختبار كريس		0.1	0.1
قيمة انسيدين		0.3	0.75
قيمة الهبتنال		0.1	0.1

[a] متعلقة بامتصاص UV عند 234 nm.
[b] قيمة البيروكسيد: 475
[c] قيمة البيروكسيد: 450

مركبات الكربونيل: إن تحليل المركبات المسؤولة عن عيب الرائحة لزنخ الدهن أو الزيت له قيمة كبيرة. ومن ضمن هذه المركبات مركبات الكربونيل الطيارة (قارن 9.1.2.7.3).

إن إجراء اختبارات بسيطة، مثل قيمة بنـــزيدين، أو انسيدين أو الهبتانال، لا تفصل الألدهيدات الطيارة عن الزيت أو الدهن، وبالأحرى فإن التفاعل مع كاشف مجموعة نوعية ينفذ في الدهن أو الزيت. وبالإضافة إلى الالدهيدات ذات الرائحة، يمكن تعيين الاوكسو اسيل غليسيرول وحموض الاوكسو عديمة الرائحة. وحيث أن نسبة مركبات الكربونيل ذات الرائحة الفعالة ومركبات الكربونيل التـــي لا يحس بها غير معروفة، فإن أي ارتباط يوجد بين قيمة الكربونيل وعيوب الرائحة هو مجرد صدفة واضحة.

إن *اختيار حمض تيوبار بتوريك* (TBA) هو الطريقة الأفضل لكشف فوق أكسدة الشحوم في النظم البيولوجية. إلا أن التفاعل ليس نوعياً لأن عدداً من النواتج الأولية والثانوية لفوق أكسدة الشحوم تعطي مالون ألدهيد الذي يتفاعل بدوره مع

اختبار TBA. ففي الأغذية التـــي تحوي حمض أولييك ولينولييك فإن اختبار TBA ليس حساساً مثل اختبار Fe^{+2} الذي مُهّد له سابقاً.

ويبدو أن تعيين مركبات الكربونيل الفردية بالكروماتوغرافيا الغازية هو الطريقة المناسبة لمقارنة نتائج اختبارات التذوق الحسية. ولا تزال الطرق التحليلية لمركبات الرائحة التـــي تسبب عيوباً في مراحل تطورها الأولى لأنه لم يفحص إلا بضع دهون أو أغذية تحوي دهوناً بالتفصيل لمعرفة وتمييز مركبات الرائحة بوضوح.

إن نكهة ما بعد التسخين للحمة المطبوخة التـــي درست جيداً هو مثال لذلك (الفقرة 1.2.6.12). يمكن ضبطها بسهولة نسبية لسهولة تعيين الهكسانال الذي ميز على أنه أهم مادة تعبر عن الرائحة الكريهة. ومن جهة أخرى نجد أن عيب الزنخ المحدث بسهولة في زيت اللفت سببه الأولي الهيدروبيروكسيدات الطيارة (1-أوكتن-3-هيدروبيروكسيد، (Z)-5,1-أوكتا داي اين-3-هيدروبر -أوكسيد) مع (Z)-2-نونينال، التـــي يمكن تعيينها كمياً فقط باستعمال تحليل النظائر المخففة (الفقرة 6.2.5). وهذه المحدودية تطبق أيضاً على 3-ميتيل-4,2-نونانديون، الذي يبدو أنه أهم مركب من ضمن مركبات الرائحة الكريهة في زيت الصويا المعرض إلى الضوء.

وقد اقترحت كدلائل على فوق أكسدة الشحوم، وذلك لتبسيط الاجراءات التحليلية، تشكل الالدهيدات الفردية (مثل هكسينال، 2,4-ديكا داي اينال) التـــي تكونت بكميات كبيرة أثناء هذه الأكسدة. وفي معظم الحالات لم يختبر الدليل لمعرفة فيما إذا كان يزداد بصورة متناسبة مع المواد الكريهة التـــي تسبب تدهور الرائحة.

2.2.3.5.14 اختبار التنبؤ بالعمر التخزينـــي Shelf Life Prediction Test

يُعرض الزيت أو الدهن إلى اختبار أكسدة متسارعة لتقدير مدى الحساسية للأكسدة ضمن شروط معيارية بصورة تظهر علامات التدهور خلال بضع ساعات أو أيام. ومن الأمثلة عن هذا الاختبار اختبار *Schaal* (يحفظ الدهن في 60°م) واختبار الثباتية السريع (يحفظ الدهون في 97.8°م مع تهوية مستمرة). ويقاس في هذه الاختبارات مدى حدوث الزنخ باختبارات حسية وكيميائية مثل قيمة البيروكسيد (قارن 2.7.3)، والامتصاص بالأشعة فوق البنفسجية (مناسب للزيوت والدهون والتـــي تحوي حمض لينولييك ولينولينيك) وقبط الأكسجين. وتوجد أيضاً طرق تعتمد على حقيقة أن عملية أكسدة ثلاثي أسيل غليسيرول عند انتهاء فترة الابتداء، يتحرر منها كميات كبيرة من حموض صغيرة الوزن الجزيئي، ثم يتم تعيين هذه الحموض بطريقة كهروكيميائية. توجد علاقة جيدة بين طول فترة التحريض والعمر التخزينـــي عند أكسدة عينة من الدهون أو الزيوت.

3.3.5.14 الثبات الحراري Heat Stability

يمكن إجراء تقويم لزيت القلي، عند تسخينه، من محتواه من الحموض الدهنية المؤكسدة. وهي حموض غير ذوابة في أثير البترول، ومن نقطة الدخان (قارن 4.7.3) للزيت أو الدهن. وتعرف نقطة الدخان لزيت أو دهن بأنها درجة الحرارة التـــي يبدأ فيها ثلاثي أسيل غليسيرول بالتفكك بوجود الهواء، والدخان هو علامة هذا التفكك. تتراوح نقطة الدخان للزيوت والدهون عادة بين 200-230°م خلال القلي الطويل، وتتناقص في وجود منتجات التفكك. وعندما تتناقص إلى دون 170°م يعد الدهن فاسداً. وفي هذه المرحلة تزيد كمية الحموض الدهنية غير الذوابة في أثير البترول على 0.7%. ولكن طريقة أثير البترول هذه غير متناتجة. وفصل الدهون بالكروماتورغرافيا العمودية يعول عليها أكثر. تفصل الدهون المسخنة إلى جزء قطبـــي وآخر غير قطبـــي باستعمال حمض سيليسيك كمادة امتزاز. وتتوافق القيمة 0.7% من الدهون المؤكسدة غير الذوابة في أثير البترول في طريقة الفصل الكروماتوغرافي مع الـــ 73% جزء غير قطبـــي و27% جزء قطبـــي.

28.14: أدلة الزيوت والدهون المكررة.

خطوة التكرير	الدليل	ملاحظات
التبييض (قارن 4.1.4.14)	a. حموض دهنية ذات نظام ترابين مقرون b. ثنائي ستريل استر (> 0.5 mg/kg)	تعين "b"أكثر فعول من قياس UV لـ "a"
إزالة الرائحة (قارن 5.1.4.14)	a. ثلاثي اسيل غليسيريد مثنوي وكثير الموحود b. موقع واستبدال مصاوغات حمض لينولييك	بخلاف "a" يبدو دليل "b" مستو ومعتدل نسبياً في إزالة الرائحة

4.3.5.14 التكرير Refining

تكشف إضافة زيوت مكررة إلى الزيوت الطبيعية بتعيين المواد التـــي تتشكل خلال التبيض وإزالة الرائحة (قارن الجدول 28.14).

6.14 المراجع

Baltes, J.: Gewinnung und Verarbeitung von Nahrungsfetten. Verlag Paul Parey: Berlin. 1975

Bockisch, M.: Nahrungsfette und -öle. Verlag Eugen Ulmer, Stuttgart, 1993

DGF-Einheitsmethoden. Ed. Deutsche Gesellschaft für Fettwissenschaft e.V., Münster/Westf., Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH: Stuttgart. 1950–1979

Gertz, C.: Native und nicht raffinierte Speisefette und -öle. Fat Sci. Technol. *93*, 545 (1991)

Gertz, C., Fiebig, H.-J.: Statement on the applicability of methods for the determination of pyropheophytin A and isomeric diacylglycerols in virgin olive oils. German Society for Fat Science (DGF), Division Analysis and Quality Assurance, Münster. 2005

Grob, K., Artho, A., Mariani, C.: Gekoppelte LC-GC für die Analyse von Olivenölen. Fat Sci. Technol. *93*, 494 (1991)

Grosch, W., Tsoukalas, B.: Analysis of fat deterioration – Comparison of some photometric tests. J. Am. Oil Chem. Soc. *54*, 490 (1977)

Guhr, G., Waibel, J.: Untersuchungen an Fritierfetten; Zusammenhänge zwischen dem Gehalt an petrolätherunlöslichen Fettsäuren und dem Gehalt an polaren Substanzen bzw. dem Gehalt an polymeren Triglyceriden. Fette Seifen Anstrichm. *80*, 106 (1978)

Hamilton, R. J., Rossell, J.B. (Eds.): Analysis of oils and fats. Elsevier Applied Science Publ.: London. 1986

Hoffmann, G.: The chemistry and technology of edible oils and fats and their high fat products. Academic Press: London. 1989

Kiritsakis, A., Markakis, P.: Olive oil – a review. Adv. Food Res. *31*, 453 (1987)

Li-Chan, E.: Developments in the detection of adulteration of olive oil. Trends Food Sci. Technol. 5, 3 (1994)

Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society, Firestone, D. (Ed.), 4th edn. American Oil Chemists' Society, Champaign, 1989

Reid, L.M., O'Donnell, C.P., Downey, G.: Recent technological advances for the determination of food authenticity. Trends Food Sci. Technol. *17*, 344 (2006)

Schulte, E., Weber, N.: Disterylether in gebleichten Fetten und Ölen – Vergleich mit den konjugierten Trienen. Fat Sci. Technol. *93*, 517 (1991)

Sheppard, A. J., Hubbard, W. D., Prosser, A. R.: Evaluation of eight extraction methods and their effects upon total fat and gas liquid chromatographic fatty acid composition analyses of food products. J. Am. Oil Chem. Soc. *51*, 417 (1974)

Stansby, M. E.: Fish oils. AVI Publ. Co.: Westport, Conn. 1967

Swern, D. (Ed.): Bailey's industrial oil and fat producis. 4th edn., Vol. 1, John Wiley and Sons: New York. 1979

Usuki, R., Suzuki, T., Endo, Y., Kaneda, T.: Residual amounts of chlorophylls and pheophytins in refined edible oils. J. Am. Oil Chem. Soc. *61*, 785 (1984)

15. الحبوب ومنتجاتها Cereals and Cereal Products

1.15 تقديم Foreword

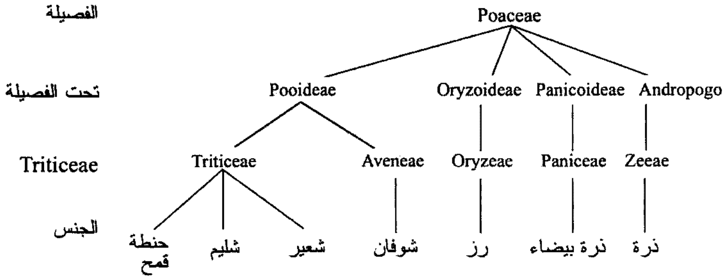
1.1.15 مقدمة Introduction

إن منتجات الحبوب من أكثر المنتجات الرئيسية استعمالاً في تغذية البشرية. لأن المغذيات الآتية من استهلاكها في البلدان الصناعية تغطي حتـــى 50% من الاحتياجات اليومية من الكربوهيدرات وثلث البروتين و50-60% من فيتامينات B، وهي مصدر للمعادن والعناصر النادرة.

الحبوب الرئيسية هي القمح، والشليم، والرز، والشعير، والدُخن، والشوفان. ويقوم القمح والشيلم بدور خاص لأنهما مناسبان لصناعة الخبز.

2.1.15 الأصل Origin

يبدأ علم أصول أنواع الحبوب مع عشب بري (*Poaceae*) كما هو واضح في الشكل (1.15). ويحتمل أن يكون الشعير (*Hordeum vulgare*) هو أول الحبوب التـــي تم استنباتها بصورة منهجية منظمة حيث عرف منذ 5000 قبل الميلاد في مصر وبابل. ووجدت طرز القمح الملتحي من المجموعات اينكورن (*Triticum monococcum*) وايمر (*T.dicoccum*) ثنائي الصيغة diploid (صيغة الجينوم: AA, $2n = 14$) ورباعي الصيغة (AABB, $2n = 28$) الذي يحوي مجموعات من الكروموسومات (عدد الكروموسوم لجينوم القمح هو $n = 7$) وجدت كلها ضمن النباتات المزروعة وواسعة الانتشار في المناطق الحارة من أوروبا – أسيا في العصر الحجري. وقد بادت هذه الطرز. و لم تلعب أي دور يعتد به إلا الدورم من ايمر (*T.turgidum durum*، قمح قاس AABB) الذي يزرع بنسبة 10% من مجموع القمح المزروع. أما الأقماح سداسية الصيغة (AABBDD, $2n = 42$) الآتية من الحنطة المُكتَسِية (Spelt) فهي التـــي تزرع في أنحاء العالم كحبوب للخبز. إن الجينوم A للحنطة المكتسية قريب جداً من ذلك العائد إلى اينكورن (*T. monococcum*). ومن غير المعروف منشأ الجينوم B. ويحتمل أنه آت من أنواع تعود لجنس دَوْسَر Aegilops ويعود جينوم D إلى *Aegilops squarrosa*.



الشكل 1.15: تطور نشوء (السلالات) في الحبوب.

هناك ضربان (صنف) (Variety) مشتقان من الحنطة المكتسية، القمح الأجرد (قمح طري *T.aestivum*) والحنطة المكتسية الملتحية (*T.spelta*). وقد اكتسب القمح الطري (الذي سيسمى فيما بعد القمح) قبولاً أكثر من الحنطة المكتسية بسبب المردود

المنخفض والعملية الإضافية التـي يحتاجها لنـزع القشرة. ومنذ أواخر منتصف القرن التاسع عشر كانت زراعة الحنطة المكتسية في جنوب ألمانيا أكثر من القمح 15-20 مرة. ومنذ عام 1980 ازداد الطلب على الحنطة المكتسية، وخاصة في أسواق الأغذية الطبيعية، ومن أجل التعويض عن مساوئه، من انخفاض المردود والخصائص الخبيزية بإجراء هُجنت طرز القمح مع الحنطة المكتسية. والضروب الناتجة تختلف عن الحنطة المكتسية النقية بطرزها من الغليادين التـي يتم تعيينه بـ HPLC (قارن 1.3.1.2.15).

زرعَ الرز (*Oryzo sativa*) والذرة (*Zea mays*) منذ 5000 سنة أولاً في جنوب شرق آسيا الاستوائية وبعدها في وسط وجنوب أمريكا. أما الحبوب المسماة بالدُخن كان لها دور منذ القدم في المناطق تحت الاستوائية والاستوائية من آسيا وأفريقيا. يعود الدُخن الحقيقي من تحت العائلة *Eragrostoideae* و*Panicoideae* وكثير من الطرز الهامة المزروعة في كثير من المناطق ترجع على سبيل المثال إلى *Eragrostis tef*، *Eleusine coracan*، *Echinochloa frumentacea*، *Pennisetum glaucum*، (*Setaria italica*)، ومُيزت عن الذرة البيضاء (*Sorghum bicolor*) التـي تعود إلى تحت العائلة *Andropogonoideae*، وزرعت في أنحاء كثيرة من العالم.

إن الشيلم (*Secale cereale*) والشوفان (*Avena sativa*) وهي المعروفة بنباتات الزراعة الثانوية نشأت كأنها تحرس النباتات المزروعة، ثم ازدهرت وتأسست كزراعة في الأقاليم الشمالية ذات المناخ غير الملائم، وتحملها العالي للمناخ غير الملائم تجاوز تحمل القمح والشعير. ولقد زُرع الشيلم والشوفان منذ آلاف السنين.

يحاول مربوا النبات منذ سنوات أن يجمعوا بين جودة الخبز من القمح مع قساوة الشيلم، إلا أن *Tritical* وهو هجين من صنع الإنسان من القمح والشيلم لم يحقق الهدف، وبالتالي فإنه لا يعتد به اقتصادياً.

الجدول 1.15: مساحة الأرض المزروعة بالحبوب كنسبة مئوية من مجموع المساحات المزروعة في الحبوب في العالم (1979: 7.6 × 10^8 هكتار).

الحبوب	1966	1976	1984	1988	1990	1996
القمح	30.6	31.5	34.5	31.2	32.7	32.4
الرز	18.8	19.2	21.9	20.9	20.6	21.2
الذرة	15.5	15.9	19.3	18.2	18.3	19.7
الدخن	15.4[a]	15.6[a]	12.3[a]	5.7	5.3	5.1
الذرة البيضاء				6.6	6.3	6.6
الشعير	12.2	11.9	11.7	10.8	10.1	9.4
الشوفان	4.5	3.8	3.8	3.2	3.1	2.4
الشيلم	2.4	2.1	2.6	2.3	2.3	1.6

[a] مجموع الدخن والذرة البيضاء.

3.1.15 الإنتاج Production

الحبوب مواد أولية ذات أهمية عظيمة في إنتاج الأغذية والأعلاف. ولذا نجد أن الحبوب تزرع بمساحة تقارب 60% من الأراضي المزروعة في العالم. وتحتل زراعة القمح الجزء الأكبر من الأراضي المزروعة بالحبوب، ويشكل إنتاجه أكبر كمية من إنتاج الحبوب (الجدول 1.15). ومن الدول التـي يفيض عن حاجتها (الجدول 2.15) إنتاج القمح هي الولايات المتحدة، كندا، أرجنتين، استراليا، فرنسا. يزرع في ألمانيا القمح الشتوي (92%) والقمح الربيعي (8%). ويعطي الجدول 3.15 تطور إنتاج الحبوب في العالم. ويلاحظ فيه أن الغلة في الهكتار تختلف من بلد إلى آخر اختلافاً شديداً (الجدول 4.15). وتأتـي غله القمح في ألمانيا لتحتل مرتبة عالية للجهود المبذولة في تربية النبات وبرامج إنتاج المحاصيل، ولا يتفوق عليها في ذلك إلا بضع

بلدان منها هولندا. استهلكت ألمانيا 25.7 مليون طن من الحبوب في عام 1976/1977، ذهب 38% منها في الخبز و62% في الأعلاف.

4.1.15 التشريح والتركيب الكيميائي، مراجعة Anatomy-Chemical Composition, a Review

تشكل الحبوب، بعكس الأعلاف العشبية، ثمرة كبيرة نسبياً، تسمى البُرة، التـــي تتصف بارتباط شديد لقشرة الثمرة مع قشرة البذرة، ويعبر عن حجم البذرة بالغرام لكل ألف بذرة (الجدول 15.5) ويعتمد على نوع الحبوب وعلى الصنف وتقنيات إنتاج المحصول وبالتالي يختلف وزنها بشدة.

الجدول 2.15: إنتاج الحبوب في عام 2006 (1000 طن).

القارة	قمح	رز	شعير	ذرة	شيلم
العالم	605,946	634,606	138,643	695,228	13,261
أفريقيا	25,096	21,131	6133	46,260	39
أمريكا الوسطى	3345	1179	875	24,788	–
أمريكا الشمالية	84,575	8787	13,925	276,866	484
أمريكا الجنوبية والكاريبي	22,636	24,564	3024	91,778	38
آسيا	272,185	576,518	22,441	203,025	1107
أوروبا	191,378	3459	89,048	76,742	11,574
أوقيانوسيا	10,075	148	4072	558	20

القارات	شوفان	دخن	ذرة البيضاء	حبوب، المجموع العام
العالم	23,101	31,781	56,485	2,221,119
أفريقيا	226	17,788	26,113	145,892
أمريكا الوسطى	153	1	5831	36,176
أمريكا الشمالية	4963	300	7050	397,456
أمريكا الجنوبية والكاريبي	1247	16	10,973	154,677
آسيا	1630	12,891	10,691	1,102,274
أوروبا	14,377	751	658	403,644
أوقيانوسيا	658	35	1001	17,176

[a] الإنتاج العالمي= 100%

الدولة	قمح	الدولة	رز	الدولة	شعير
الصين	104,470	الصين	184,070	روسيا	18,154
الهند	69,350	الهند	136,510	المانيا	11,967
اميركا	57,298	أندونيسيا	54,400	اوكرانيا	11,316
روسيا	45,006	بنغلادش	43,729	فرنسا	10,412
فرنسا	35,367	فيتنام	35,827	كندا	10,005
كندا	27,277	تايلاند	29,269	تركيا	9551
المانيا	22,428	مانيمار	25,200	اسبانيا	8318
الباكستان	21,277	الفيلبين	15,327	بريطانيا	5239
تركيا	20,010	البرازيل	11,505	اميركا	3920
بريطانيا	14,735	اليابان	10,695	استراليا	3722
ايران	14,500	Σ(%)a	86	الصين	3430
ارجنتين	14,000			الدانمارك	3270
اوكرانيا	14,000			بولندا	3161
Σ(%)a	76			ايران	3000
				Σ(%)a	76

الدولة	ذرة	الدولة	شيلم	الدولة	شوفان
أمريكا	267,598	روسيا	2965	روسيا	4880
الصين	145,625	ألمانيا	2644	كندا	3602
البرازيل	42,632	بولندا	2622	أمريكا	1361
المكسيك	21,765	بيلاروس	1072	الصين	1160
الهند	14,710	أوكرانيا	920	بولندا	1035
أرجنتين	14,446	الصين	783	فينلندا	1029
فرنسا	12,902	كندا	302	اسبانيا	918
اندونيسيا	11,611	تركيا	246	ألمانيا	830
ايطاليا	9671	أمريكا	183	بريطانيا	728
كندا	9268	اسبانيا	159	أوكرانيا	700
Σ(%)a	79	Σ(%)a	90	السويد	635
				استراليا	633
				Σ(%)a	76

الدولة	دخن	الدولة	ذرة بيضاء	الدولة	الحبوب، المجموع العام
الهند	10,100	نيجيريا	9866	الصين	445,355
نيجيريا	7705	الهند	7240	أمريكا	346,562
النيجر	3200	أمريكا	7050	الهند	239,130
الصين	1821	المكسيك	5487	روسيا	76,866
بوركينافاسو	1199	السودان	5203	اندونيسيا	66,011
مالي	1060	الصين	2490	فرنسا	61,813
السودان	792	أرجنتين	2328	برازيل	59,017
أوغاندا	687	أثيوبيا	2313	كندا	50,895
روسيا	600	البرازيل	1556	بنغلادش	45,010
تشاد	590	بوركينا فاسو	1554	ألمانيا	43,475
Σ(%)a	87	Σ(%)a	80	فيتنام	39,648
				تركيا	34,598
				أوكرانيا	33,698
				أرجنتين	33,556
				تايلاند	33,146
				باكستان	32,839
				المكسيك	31,959
				Σ(%)a	75

الجدول 3.15 إنتاج العالم من الحبوب 1948 – 2006 (10^6/طن).

السنة	الكمية	السنة	الكمية
1948	683	1988	1742
1956	789	1989	1881
1964	1019	1990	1955
1968	1180	1996	2050
1976	1456	2004	2239
1984	1802	2006	2221

الجدول 4.15: الغلة في الهكتار في السنة (2000/2001/2002/2003/2004/2006) (طن/هكتار).

	قمح	شيلم	ذرة	رز
ألمانيا	72.8/78.8/68.1/65.0/81.7/72.0	49.3/61.3/50.3/42.9/61.3/49.1	92.1/88.4/93.8/72.4/ 90.9/80.3	-.-/-.-/-.-/-.-/-.-/-.-
الأرجنتين	24.9/22.4/20.3/25.3/25.4/25.5	14.4/13.3/14.0/ 9.5/ 9.5/11.5	54.3/54.5/61.7/64.7/ 64.6/59.0	47.8/57.0/57.5/54.0/62.8/70.6
أستراليا	18.2/21.1/ 9.1/20.7/17.0/ 8.8	6.4/ 6.4/ 6.4/ 6.4/ 5.7/ 5.7	49.4/46.6/55.1/59.4/ 49.6/50.0	82.6/92.8/79.5/95.2/82.3/63.0
الصين	37.4/38.1/37.8/39.3/42.0/44.6	15.3/13.4/14.5/22.7/21.0/35.1	46.0/47.0/49.3/48.1/ 51.5/53.7	62.6/61.5/61.9/60.6/62.6/62.6
فرنسا	71.2/66.2/74.5/62.5/75.8/67.4	46.1/40.8/48.6/40.3/50.5/45.7	90.8/85.6/89.8/71.2/ 89.8/85.6	58.4/53.6/56.9/56.1/57.1/55.3
الهند	27.8/27.1/27.6/26.2/27.1/26.2	-.-/-.-/-.-/-.-/-.-/-.-	18.2/20.0/16.4/19.8/ 20.0/19.4	28.5/31.2/28.9/30.8/30.5/31.2
الاتحاد الروسي	16.1/20.6/20.7/17.0/19.8/19.5	15.8/18.8/19.9/18.6/15.4/17.1	21.2/18.1/28.6/32.2/ 40.4/36.3	34.9/34.9/37.7/31.5/37.7/43.9
تركيا	22.4/20.3/21.0/20.9/22.3/21.5	17.7/15.7/17.0/17.1/18.5/16.5	41.4/40.0/42.0/50.0/ 42.9/58.6	60.3/61.0/60.0/57.2/50.0/87.0
الولايات المتحدة	28.3/27.1/23.7/29.7/29.0/28.3	17.8/17.2/15.5/17.0/16.9/16.5	85.9/86.7/81.6/89.2/100.7/93.6	70.4/72.8/73.7/74.5/77.8/76.9
العالم	27.2/27.5/26.8/27.1/29.1/28.0	20.4/23.6/23.0/21.8/25.2/22.1	42.8/44.2/43.5/44.4/ 49.1/48.2	38.9/39.4/39.1/39.1/40.0/41.1

تلتحم القشرة الأمامية والخلفية في الشوفان والشعير والرز مع الثمرة. وعلى العكس تماماً نجد أن دَرْس القمح والشيلم يؤدي إلى فصل بذورها وحدها عن قشورها.

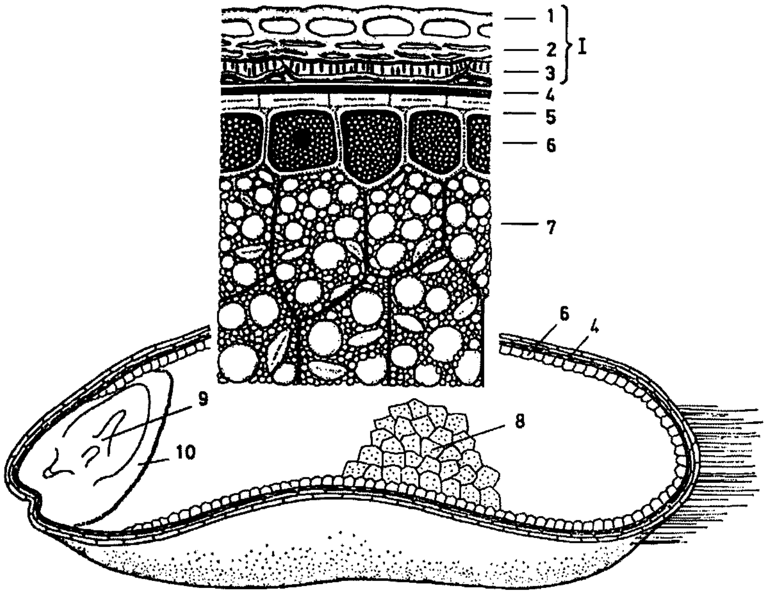
تتماثل المكونات الرئيسية لأنواع الحبوب السبعة تقريباً (الجدول 6.15). والاختلاف الملاحظ بينها هو في المحتوى العالي من

الشحوم في الشوفان وانخفاض الألياف في الرز والدخن، والكربوهيدرات المتوافرة أساساً فيها هي النشا، مع أن الشوفان غنـــي بخاصة في عديد السكريد اللانشوية (قارن 2.4.2.15)، إلا أنها مع ذلك تختلف أيضاً في محتواها من فيتامينات B (الجدول 6.15).

الجدول 5.15: متوسط وزن ألف بذرة من الحبوب (غ)

قمح	37	شوفان	32
شيلم	30	شعير	37
ذرة	285	دخن	23
رز	27		

تُغلف غلف الثمرة والبذرة نسج المغذيات (السويداء) ويوجد الجنين في البذرة (kernel) (الشكل 2.15). وتتكون السويداء من نشا السويداء (الاندوسبرم endosperm) الذي يكون (70-80% من البذرة، الجدول 7.15) وطبقة الألورون، وهي مؤلفة من طبقة واحدة من الخلايا باستثناء الشعير.



الشكل 2.15: مقطع طولي في حبة القمح. 1. غلاف الثمرة، I. بشرة، 2. اللُحْمَة، 3. خلايا أنبوبية، 4. غلاف البذرة، 5. نسيج جويزي، 6. طبقة أليرون، 7. خلايا أندوسبرم خارجية نشويه، 8. خلايا أندوسبرم داخلية نشوية، 9. جنين، 10. حرشفة.

إن طبقة الألورون غنية بالبروتين وتحوي دهوناً، وإنزيمات وفيتامينات (الجدول 8.15 و9.15). ويظهر البروتين في خلايا هذه الطبقة على شكل حبيبات ونصفه ذواب في الماء، ولا تؤثر طبقة الألورون في خصائص خَبْزِ القمح، ويجعل عمال الطحن طبقة الألورون في الدخن من ضمن النخالة.

إن مصدر الدقيق هو السويداء النشوية، وخلاياها ذات الجدار الرقيق محشوة بحبيبات النشا التـــي تتوضع ضمن مِسْنَدَة مكونة بمعظمها من البروتين، وجزء من هذا البروتين، ويسمى بروتين غلوتين، مسؤول عن الخواص الخبزية للقمح. يتناقص تركيز البروتين وبعض المكونات الأخرى (فيتامين ومعادن) من الخارج إلى الداخل ضمن خلايا السويداء. تفصل القُصَيْعة الجنين عن السويداء، والجنين غنـــي بالإنزيمات والليبيدات (الجدول 8.15). ويلاحظ من الجدول 9.15 أن طحن القمح، عندما تفصل خلايا السويداء عن الجنين والنخالة، يؤدي إلى فقد أساسي في الفيتامينات B والمعادن.

5.1.15 الدور الخاص لتشكيل قمح – غلوتين Special Role of Wheat-Gluten Formation

تتشكل بعد إضافة الماء إلى الدقيق عجينة مرنة لزجة متماسكة يمكن عجنها فقط من دقيق القمح. ينتج الغلوتين ويعزل بعد غسل العجينة بالماء وإزالة النشا والمكونات الأخرى، والغلوتين مسؤول عن لدونة العجينة وثباتها.

يتكون الغلوتين من 90% بروتين (قارن 3.1.2.15) 8% شحم، 2% كربوهيدرات. والمكون الأخير بمعظمه بنتوزانات ذوابة في الماء (1.2.4.2.15) قادرة على ربط الماء والاحتفاظ بكميات لابأس بها، بينما تشكل الشحوم (5.2.15) معقدات شحوم بروتين مع بعض أنواع بروتينات الغلوتين. وقد تم تحري كشف إنزيمات بروتيازات، ليبوأوكسيجيناز في غلوتين معزول طازج.

إن بروتينات الغلوتين بالتعاون مع الشحوم مسؤولة عن خصائص تماسك ومرونة انسياب العجينة. وتعطى هذه الصفات الجريانية للعجينة القدرة على حجز الغاز خلال الرفع وتحدث في الناتج المسامية والأسفنجية واللب المطاطي بعد الخَبْز.

لا يستطيع الشيلم والحبوب الأخرى تشكيل غلوتين، وبالتالي تعود خواصها الخبيزية إلى البنتوزان وبعض البروتينات التـــي تنتفخ بعد التحميض (قارن 2.2.4.15) وتساهم في حجز الغاز.

6.1.15 الداء البطني Celiac Disease

يسبب القمح والشعير والشيلم الداء البطنـــي في الأشخاص المؤهبين وراثياً. و لم يتضح دور الشوفان في هذا المرض. يؤثر الداء البطنـــي في الأطفال والمراهقين، ويسمى أيضاً في البالغين الذَرَب. يترافق هذا المرض بفقدان البنية الزغابية لبشرة الأمعاء الدقيقة وبتغيرات تنكسية في الخلايا الظهارية، مما يؤدي إلى اعتلال شديد في وظائف امتصاص المغذيات. وتختلف نسب حدوث هذا المرض عند الأطفال، تبلغ في أوروبا الوسطى 0.01% و0.3 في ايرلندة. وتُسبب هذا المرض أجزاء البرولامين في القمح والشعير والشيلم، ويزال المرض بتغير نظام الطعام إلى الرز، الذرة أو الدخن.

الجدول 6.15: التركيب الكيميائي للحبوب (متوسط القيم).

	قمح	شيلم	ذرة	شعير	شوفان	رز	دخن
	الوزن %						
الرطوبة	13.2	13.7	12.5	11.7	13.0	13.1	12.1
البروتين (N × 6.25)	11.7	9.5	9.2	10.6	12.6	7.4	10.6
الشحوم	2.2	1.7	3.8	2.1	7.1	2.4[a]	4.05
الكربوهيدرات المتاحة	59.6	60.7	64.2	63.3	55.7	74.1	68.8
ألياف	13.3	13.2	9.7	9.8	9.7	2.2	3.8
معادن	1.5	1.9	1.30	2.25	2.85	1.2	1.6
	ملغ/كغ						
ثيامين	5.5	4.4	4.6	5.7	7.0	3.4	4.6
نياسين	63.6	15.0	26.6	64.5	17.8	54.1	48.4
رايبوفلافين	1.3	1.8	1.3	2.2	1.8	0.55	1.5
حمض بانتوثينك	13.6	7.7	5.9	7.3	14.5	7.0	12.5

[a] الرز المقشور 0.8%.

2.15 المكونات الإفرادية Individual Constituents

إن دور المكونات له اهتمام خاص في تصنيع القمح والشيلم إلى منتجات خبيزية.

1.2.15 البروتينات Proteins

1.1.2.15 الاختلافات في تركيب الحموض الأمينية Differences in Amino Acid Composition

تختلف البروتينات الموجودة في أنواع دقيق الحبوب بتركيبها من الحموض الأمينية (الجدول 10.15).ويكون الليسين منخفضاً في جميع أنواع الحبوب، وكذلك الميثيونين، وبخاصة في القمح والشيلم والشعير والشوفان والذرة. وإن كلا الحمضين هما أقل في الدقيق منهما في العضلات، والبيض، وبروتينات الحليب. وباستعمال تربية النبات جرت محاولات لتحسين محتوى جميع الحموض الأمينية الأساسية. وكانت هذه الطريقة ناجحة في حالة الشعير المرتفع في اللايسين وفي عدد من أصناف الذرة.

الجدول 7.15: أجزاء أنواع الحبوب المفصولة بالطحن (وزن متوسط %).

نوع الحبوب	غلاف	نخالة	جنين	أندوسبيرم
قمح	0	15.0	2.0	83.0
ذرة	0	7.2	11.0	81.8
شوفان	20	8.0	2.0	70.0
رز	20	8.0	2.0	70.0
دخن	0	7.9	9.8	82.3

2.1.2.15 مراجعة لأجزاء أوسبورن في الحبوب A Review of the Osborne Fractions of Cereals

قام *Osborne* في عام 1907 بفصل بروتينات القمح، على أساس ذوبانيتها، إلى أربعة أجزاء. ويعطي الاستخلاص المتتابع لعينة دقيق: ألبومينات ذوابة في الماء، غلوبولينات ذوابة في الملح (0.4 مول/NaCl ل)، برولامينات ذوابة في 70% ايثانول في الماء. وتبقى الغلوتيلينات في ثمالة الدقيق، التـــي يمكن فصلها إلى تحت جزأين. ولتحقيق ذلك تذاب جميع البروتينات في ثمالة الدقيق في محلول مائي 50% من 1-بروبانول في الدرجة 60°م مع إرجاع الروابط ثنائية الكبريت بمركب دايثيواريثريتول. ومع زيادة تركيز البروبانول إلى 60% تترسب تحت وحدات عالية الوزن الجزيئي (HMW) (قارن 1.3.1.2.15) ويبقى في المحلول تحت وحدات منخفضة الوزن الجزيئي (LMW) (قارن 3.3.1.2.15).

يمكن المتابعة في فصل أجزاء *Osborne* وتحت الأجزاء إلى مكوناتها بالتحليل بطرق الرحلان الكهربائي (قارن الشكل 3.15، 4.15) واستعمال التقنيات التحليلية والتحضيرية بجهاز RP-HPLC (قارن الشكل 5.15-8.15).

الجدول 8.15: التركيب الكيميائي للأجزاء التشريحية لبذرة القمح (متوسط الوزن % على أساس الوزن الجاف).

	الرماد	البروتين الخام (N × 6.25)	الشحوم	الألياف الخام[a]	سيللوز	بنتوزانات	نشا
الخلايا الطويلة	1.3	3.9	1.0	27.7	32.1	50.1	–
خلايا المعترضة والانبوبية	10.6	10.7	0.5	20.7	22.9	38.9	–
غلف الثمرة والبذرة	3.4	6.9	0.8	23.9	27.0	46.6	–
خلايا الألورون[b]	10.9	31.7	9.1	6.6	5.3	28.3	–
الجنين[b]	5.8	34.0	27.6	2.4	–	–	–
اندوسبيرم نشوي	0.6	12.6	1.6	0.3	0.3	3.3	80.4

[a] ألياف خام تتضمن أجزاء من السللوز والبنتوزانات.

[b] بيانات السكريات غير كاملة.

الجدول 9.15: توزع المعادن والفيتامينات كنسبة (%) في أجزاء بذرة القمح.

الجزء	المعادن	ثيامين	رايبوفلافين	نياسين	بيرودوكسال فوسفات	حمض بانتوثنيك
غلاف الثمرة	7	1	5	4	12	9
الجنين	12	64	26	2	21	7
طبقة الأليورون	61	32	37	82	61	41
اندوسبرم نشوي	20	3	32	12	6	43

الجدول 10.15 تركيب الحموض الأمينية للبروتينات الكلية (مول %)[a] دقيق من مختلف أنواع الحبوب.

الحمض الأميني	الذرة	الدخن	الرز	الشوفان	الشعير	الشيلم	ذرة
Asx	4.2	6.9	4.9	8.1	8.8	7.7	5.9
Thr	3.2	4.0	3.8	3.9	4.1	4.5	3.7
Ser	6.6	6.4	6.0	6.6	6.8	6.6	6.4
Glx	31.1	23.6	24.8	19.5	15.4	17.1	17.7
Pro	12.6	12.2	14.3	6.2	5.2	7.5	10.8
Gly	6.1	7.0	6.0	8.2	7.8	5.7	4.9
Ala	4.3	6.0	5.1	6.7	8.1	11.2	11.2
Cys	1.8	1.6	1.5	2.6	1.6	1.2	1.6
Val	4.9	5.5	6.1	6.2	6.7	6.7	5.0
Met	1.4	1.3	1.6	1.7	2.6	2.9	1.8
Ile	3.8	3.6	3.7	4.0	4.2	3.9	3.6
Leu	6.8	6.6	6.8	7.6	8.1	9.6	14.1
Tyr	2.3	2.2	2.7	2.8	3.8	2.7	3.1
Phe	3.8	3.9	4.3	4.4	4.1	4.0	4.0
His	1.8	1.9	1.8	2.0	2.2	2.1	2.2
Lys	1.8	3.1	2.6	3.3	3.3	2.5	1.4
Arg	2.8	3.7	3.3	5.4	6.4	3.1	2.4
Trp	0.7	0.5	0.7	0.8	0.8	1.0	0.2
مجموعة الأميد	31.0	24.4	26.1	19.2	15.7	22.8	19.8

[a] مول حمض أميني في 100 مول حموض أمينية.

يشار إلى أجزاء *Osborne* من مختلف أنواع الحبوب بأسماء خاصة في الأدب العلمي (راجع الجدول 11.15). وهذه الأسماء المختلفة قد تؤدي إلى الارتباك والاستنتاج الخاطئ بالنسبة إلى تجانس البروتين، ولذلك يفضل استعمال الأسماء العامة لأجزاء *Osborne* مع ذكر مصدر البروتين، مثل غلوتلين القمح بدلاً من غلوتينين.

الجدول 11.15: أسماء أجزاء Osborne.

الجزء	قمح	شيلم	شوفان	شعير	ذرة	رز	دخن
Albumins	Leukosin						
Globulins	Edestin		Avenalin				
Prolamins	Gliadin	Secalin	Avenin	Hordein	Zein	Oryzin	Cafirin
Glutelins	Glutenin	Secalinin		Hordenin	Zeanin	Oryzenin	

تشتق معظم الألبومينات والغلوبولينات من ثمالات سيتوبلاسمية وأجزاء أخرى تحت خلوية وكلها جزء من البذرة. وهكذا توجد الإنزيمات في أول جزأين من أجزاء *Osborne*. أما البرولامينات والغلوتيلينات فهي بروتينات تخزين.

تحوي الحبوب مستويات مختلفة من أجزاء *Osborne* (الجدول 12.15). يحتوي القمح أعلى مستوى من برولامين وتأتي الذرة ثانياً. بينما يحتوي الشيلم أعلى نسبة من الألبومين، وأقلها في الذرة. يمكن مقارنة محتويات الألبومين في الشوفان بمثيلتها في الشيلم، ويحتوي الشوفان والرز نسبة من غلوتيلين أعلى من القمح، بينما يحوي الشيلم والدخن والذرة مستوى قليل من

غلوتيلين. يمكن إيجاد ترابط بين تركيب الحموض الأمينية للبرولامينات فقط وبين الأصل الجنيني النباتي للحبوب كما هو مبين في الشكل 1.15. إن تركيب الحموض الأمينية عامة هو متشابه في القمح والشيلم والشعير. بينما تركيب البرولامين في الشوفان هو وسط بين القمح *Triticeae* والحبوب الأخرى ومقدار حمض غلوتاميك في برولامينات الشوفان متشابه مع ما هو موجود في القمح، في حين نجد أن كميات أقل من البرولين وكميات أعلى من لوسين في برولامين الشوفان مما هو موجود في القمح. وينطبق الوصف نفسه مع الرز والدخن والذرة. ولا يتعلق تركيب الحموض الأمينية للرز والدخن والذرة بـ *Pooideae*.

الجدول 12.15: توزيع البروتين (%)[a] في أجزاء Osborne[b]

الجزء	قمح	شيلم	شعير	شوفان	رز	دخن	ذرة
Albumins	14.7	44.4	12.1	20.2	10.8	18.2	4.0
Globulins	7.0	10.2	8.4	11.9	9.7	6.1	2.8
Prolamins	32.6	20.9	25.0	14.0	2.2	33.9	47.9
Glutelins[c]	45.7	24.5	54.5	53.9	77.3	41.8	45.3

[a] محسوبة من تحليل الحموض الأمينية.

[b] محتوى الرماد في الدقيق (% من الوزن الجاف)، القمح (0.55)، الشيلم (0.97)، الشعير (0.96)، الشوفان (1.87)، الرز (1.0)، الذرة البيضاء (1.10)، ذرة (0.33).

[c] ثمالة البروتين بعد استخلاص البرولامينات.

ففي القمح *Triticeae* التي توجد فيها الأحماض الأمينية للبرولامين شديد التقارب، يمكن أن تسبب داء *البطن* (قارن 6.1.15). وبالمقارنة مع حبوب أخرى فإن برولامينات القمح *Triticeae* تحوي مستويات عالية يعتد بها من حمض غلوتاميك والبرولين. وهذا يقترح أن الاختلافات في تركيب البرولامين، المتسبب عن هذه الحموض الأمينية، قد يكون مسؤولاً عن الداء *البطني*.

3.1.2.15 المكونات البروتينية في غلوتين القمح Protein Components of Wheat Gluten

تعطى تجزئة بروتين القمح بطريقة *Osborne* برولامينات وغلوتيلينات بنسبة 1:1. وكلا الجزيئين، موجود بصورة مميهة، ولكل منهما تأثيره في الخصائص الريولوجية للعجينة: البرولامينات مسؤولة تفضيلياً عن اللزوجة والغلوتيلينات مسؤولة عن قوة العجينة ومرونتها.

توجد جينات بروتينات الغلوتين في تسع مواقع معقدة مختلفة ضمن جينوم القمح. ويرمز إلى تحت وحدات غلوتينين ذات الوزن الجزيئي العالي بالموقع Glu-B1، Glu-A1، Glu-D1، التي تحملها الأذرع الطويلة للكروموزومات. 1A، 1B، 1D. أما تحت وحدات غلوتينين ذات الوزن الجزيئي المنخفض، ω-غليادينات وγ-غليادينات فهي مرمزة بالمواضع Gli-D1، Gli-B1، Gli-A1، التي توجد على الأذرع القصيرة لكروموزومات 1A، 1B، 1D. في حين نجد أن α-غليادينات مرمزه في الموضع Gli-A2، Gli-B2، Gli-D2 التي توجد على الأذرع القصيرة لمجموعة G من الكروموزومات. ويفترض أن الاختلافات التي رؤيت في الضروب المختلفة راجعة إلى وجود جينات ألليلية في كل موقع خزن البروتين من المواقع التسعة. ويبدو أن الأهمية النسبية لمختلف أنواع ألليلات في جودة الغلوتين هي كالتالي Glu-1 > Gli-1 > Gli-2.

الجدول 13.15: تركيب الحموض الأمينية (مول %) لأجزاء *Osborne* لمختلف أنواع الحبوب.

الحمض الأميني	ألبومينات						
	القمح	الشيلم	الشعير	الشوفان	الرز	الدخن	الذرة
Asx	9.7	8.8	10.2	10.2	9.9	11.0	16.7
Thr	3.8	4.0	4.7	4.4	4.6	5.0	4.4
Ser	6.2	6.2	6.4	8.9	6.5	6.3	6.2
Glx	20.9	22.1	13.8	12.4	14.2	12.1	12.4
Pro	9.3	12.0	7.4	6.1	4.6	5.1	8.6
Gly	6.9	6.6	9.7	12.6	9.8	10.0	9.7
Ala	6.9	6.5	8.2	7.6	9.4	10.5	10.0
Cys	3.2	2.3	3.8	6.8	1.9	1.4	1.8
Val	6.0	5.2	6.3	4.7	6.3	6.4	4.8
Met	1.6	1.3	2.0	1.2	1.7	2.0	1.1
Ile	3.3	3.4	3.3	2.7	3.7	3.3	3.0
Leu	6.4	6.3	5.9	5.5	6.9	6.5	5.1
Tyr	2.8	2.4	3.4	3.2	3.1	3.0	3.8
Phe	3.1	3.9	2.6	2.7	3.2	3.1	2.0
His	1.8	1.7	1.7	1.6	2.3	2.3	2.1
Lys	3.0	2.9	4.3	4.5	5.0	5.6	3.9
Arg	4.0	3.6	4.5	3.7	6.1	5.7	3.9
Trp	1.1	0.8	1.8	1.2	0.8	0.7	0.5
مجموعات الأميد	21.3	23.4	14.0	14.4	11.9	13.4	20.4

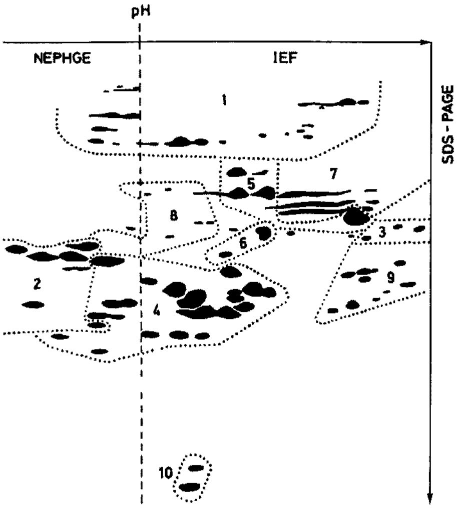
الحمض الأميني	غلوبيولينات						
	القمح	الشيلم	الشعير	الشوفان	الرز	الدخن	الذرة
Asx	7.7	6.8	8.6	7.9	6.5	7.8	9.1
Thr	4.6	4.6	4.8	4.3	2.9	4.5	5.2
Ser	6.6	6.9	6.5	6.9	7.0	8.1	7.5
Glx	15.2	17.0	12.9	16.0	14.6	12.1	10.7
Pro	6.9	7.8	6.8	5.3	5.6	5.2	5.6
Gly	8.3	8.7	9.5	9.4	10.2	9.3	10.3
Ala	7.5	7.6	8.3	7.4	8.0	9.7	10.7
Cys	3.6	2.1	3.0	2.4	4.1	3.5	3.2
Val	6.8	6.3	6.8	6.5	6.1	6.3	6.2
Met	2.0	1.5	1.4	1.3	4.4	0.9	1.5
Ile	3.8	3.9	3.1	4.1	2.6	3.6	4.1
Leu	7.3	6.9	7.5	7.0	6.2	6.8	6.5
Tyr	2.9	2.3	2.7	2.7	3.7	3.0	2.6
Phe	3.1	3.6	3.3	4.0	2.8	3.3	3.2
His	2.4	2.5	2.2	2.4	2.2	2.9	2.3
Lys	4.0	4.3	4.7	4.4	2.4	4.0	4.6
Arg	6.4	6.5	7.0	7.3	9.8	8.2	6.0
Trp	0.9	0.7	0.9	0.7	0.9	0.8	0.7
مجموعات الأميد	13.9	14.6	9.6	14.5	10.4	11.3	11.2

الجدول 13.15 تابع

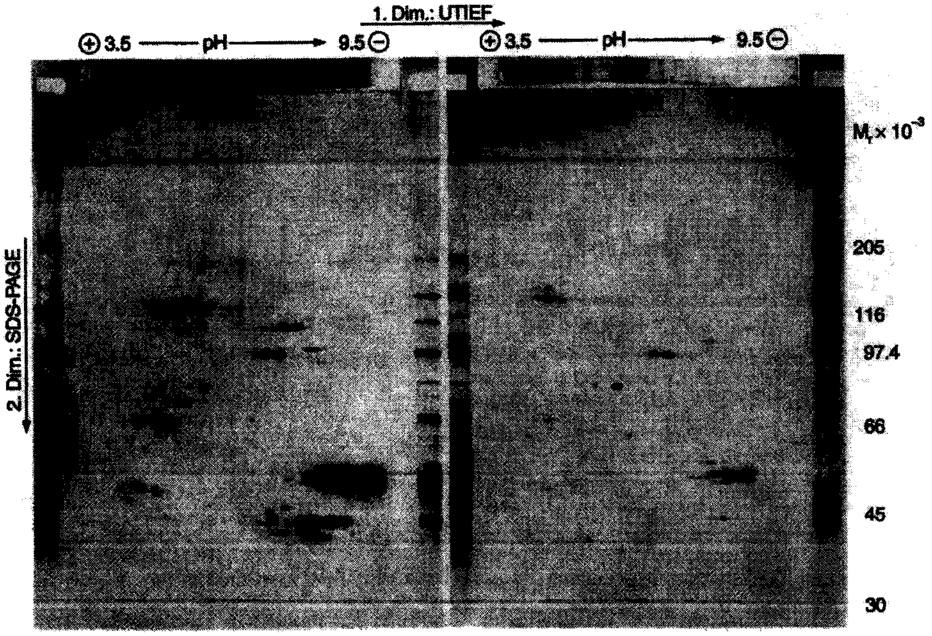
الحمض الأميني	برولامينات						
	القمح	الشيلم	الشعير	الشوفان	الرز	الدخن	الذرة
Asx	2.7	2.4	1.7	2.3	7.3	6.8	4.9
Thr	2.3	2.6	2.1	2.3	2.9	3.8	3.1
Ser	5.9	6.6	4.6	3.8	7.5	6.4	6.9
Glx	37.1	35.4	35.3	34.1	19.6	21.8	19.4
Pro	16.6	18.4	23.0	10.2	5.1	7.8	10.2
Gly	2.9	4.5	2.2	2.7	5.8	1.5	2.6
Ala	2.8	3.0	2.3	5.5	9.1	13.5	13.6
Cys	2.2	2.2	1.9	3.3	0.8	1.1	1.0
Val	4.2	4.4	3.9	7.7	6.9	6.4	4.0
Met	1.1	1.0	0.9	2.1	0.5	1.7	1.1
Ile	4.1	3.0	3.6	3.3	4.6	5.2	3.9
Leu	6.9	5.8	6.1	10.6	11.8	13.4	18.5
Tyr	2.0	1.7	2.3	1.7	6.1	2.1	3.6
Phe	4.6	4.5	5.8	5.3	4.8	4.9	4.9
His	1.7	1.2	1.2	1.1	1.5	1.3	1.1
Lys	0.8	1.0	0.5	1.0	0.5	0.0	0.0
Arg	1.7	1.9	2.0	2.7	4.7	0.8	1.2
Trp	0.4	0.4	0.6	0.3	0.5	1.5	0.0
مجموعات الأميد	37.5	34.7	34.9	31.6	23.3	28.6	23.0

الحمض الأميني	غلوتيلينات[a]						
	القمح	الشيلم	الشعير	الشوفان	الرز	الدخن	الذرة
Asx	3.7	7.1	4.9	9.3	9.5	7.6	5.5
Thr	3.6	4.7	4.2	4.2	4.2	5.1	4.2
Ser	7.3	6.9	6.7	6.6	6.7	5.9	6.1
Glx	30.1	19.7	24.2	19.0	15.5	16.8	16.0
Pro	11.9	9.4	14.2	5.5	5.1	8.4	11.1
Gly	7.9	9.2	6.4	7.9	7.4	6.9	6.9
Ala	4.4	7.3	5.6	6.5	7.9	10.1	9.4
Cys	1.4	0.8	0.5	1.2	1.2	1.7	1.8
Val	4.8	5.9	7.2	6.2	7.0	6.6	6.1
Met	1.3	1.6	1.3	1.3	2.4	1.6	2.8
Ile	3.5	3.7	4.0	4.6	4.5	4.1	3.4
Leu	6.9	7.4	7.5	7.8	8.4	9.1	10.9
Tyr	2.4	2.3	1.7	2.8	3.6	2.9	2.9
Phe	3.6	3.8	4.0	4.8	4.3	3.7	3.3
His	1.8	2.0	2.0	2.4	2.1	2.3	3.3
Lys	2.1	4.0	2.8	3.2	3.3	3.1	2.4
Arg	2.7	3.8	2.5	6.0	6.1	3.5	3.2
Trp	0.6	0.4	0.3	0.7	0.8	0.6	0.3
مجموعات الأميد	31.0	21.3	23.6	20.2	16.6	17.0	16.4

[a] ثمالة البروتين بعد استخلاص البرولامينات



الشكل 3.15: بروتينات أندوسبرم القمح (طراز Chinese spring). مخطط مبسط يمثل الفصل بالرحلان الكهربائي في البعدين. **الاتجاه الأول**: الرحلان البؤري متساوي التوتر (IEF) مع رحلان كهربائي في pH غير متوازن متدرج (NEPHGE). وضع الكروماتوغرافين اللذين نتجا من الطريقتين مع بعضهما عن الخط المتقطع بطريقة أعطت تدرج pH مستمر. **الاتجاه الثاني**: رحلان كهربائي بوساطة بولي أكريلاميد بوجود صوديوم دودوسيل سلفات مع مير كابتوايثانول (SDS – PAGE). يمكن تمييز الأجزاء البروتينية الآتية: (1) تحت وحدات غلوتينين عالية الوزن الجزيئي، (2) أساسي، (3) حمضي، تحت وحدات غلوتينين منخفضة الوزن الجزيئي، (4) γ-، (5) ω-غليادينات، (6 ,10) تحت وحدات ثلاثية العصبة، (7) ألبومينات عالية الوزن الجزيئي، (8) غلوبيولينات، (9) بروتينات غير مخزنة.



الشكل 4.15: فصل بالرحلان الكهربائي في الاتجاهين لـــ غلوتينينات[a] قمح من طراز *Okapi* (B4) و*Avalon* (Ab)[b]. (بحسب *Krause* وزملائه، 1988). **الاتجاه الأول**: فصل بؤري متساوي التوتر في طبقة شديدة الرقة (0.25 مم) (UTIEF)، pH 3.5-9.5؛ 8 مول/1يوريا. **الاتجاه الثاني**: فصل باستعمال الرحلان الكهربائي في هلام بولي أكريلاميد بوجود صوديوم دودوسيل سلفات مع ميركابتوايثانول (SDS-PAGE).

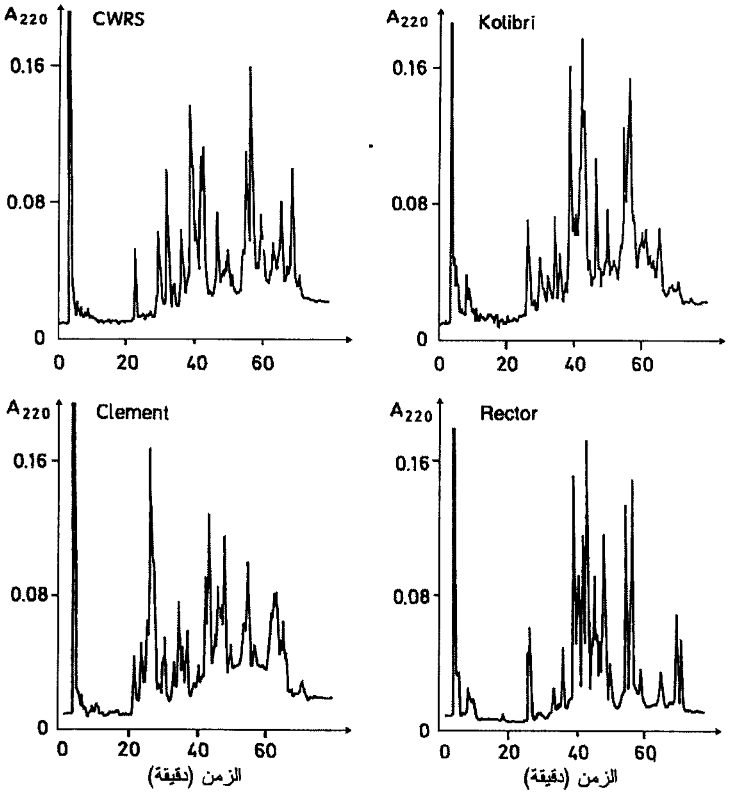
[a] الثمالة الباقية بعد استخلاص الدقيق منـــزوع الدهن بالماء ومحلول ملحي، وايثانول مائي.

[b] إن درجة الجودة الخبزية موجودة بين قوسين للطرازين (حجم رغيف A6 متوسط إلى عالي، B4، منخفض إلى متوسط).

يمكن إجراء تجزئه لبروتينات الغلوتين بالرحلان الكهربائي في البعدين. ويعطينا الشكل 3.15 نظرة شاملة مخططه لموضع أهم مجموعات البروتين في البعدين. كما يبين الشكل 4.15 طرز الغلوتينينات في صنفين مزروعين للقمح.

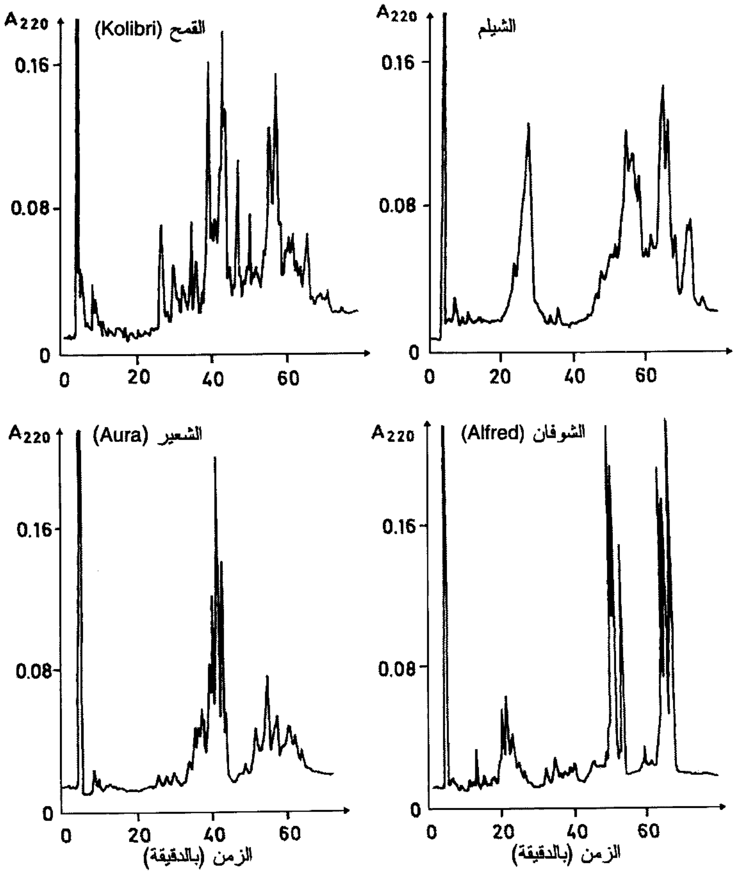
يمكن فصل بروتينات الغلوتين إلى مكوناتها على مقياس تحليلي أو تحضيري ميكروئي باستعمال RP-HPLC. وعامة ما يبدأ هذا الفصل بأجزاء *Osborne* أو تحت أجزائه.

وبهذه الطريقة تفصل *برولامينات* القمح إلى ω، α-، γ-غليادين (الشكل 5.15)، حيث تعطي ضروباً مختلفة من القمح طرز مختلفة من البرولامينات، مثل صنف Clement وMaris Huntsman اللذين يعطيان عجينة لزجة، ويتميزان بوجود محتوى مرتفع من ω-غليادين.



الشكل 5.15: RP-HPLC لأجزاء غليادين لمختلف طرز القمح مفصولة على عمود C18 Synchro (50°C)، 2- بروبانول مائي/حمض ثلاثي فلورو الخل/أسيتونتريل،22 – 34 د: ω غليادينات، 33 – 51د: α- غليادينات، 52-72د: γ- غليادينات).
[a] CWRS (أصله قمح ربيعي أحمر غربـــي كندي).

تختلف بشدة طرز البرولامين في الحبوب الأخرى (الشكل 6.15) عن ما هو موجود في القمح. ففي *الشيلم* تَتبعُ - ωسيكالينات المحبة للماء γ-سيكالينات الكاره للماء، كذلك بخلاف القمح (α-غليادينات) فإن مساحة المنطقة الكاره للماء باعتدال غير مشغولة. أما في *الشعير* فإن الجزء المحب للماء مفقود: أما C-هوردينات المشطوفة من المنطقة الوسطى فيتبعها - Bهوردينات الكارهة للماء. أما كروماتوغرام *الشوفان* فيتميز بوجود جزيئين كارهين للماء متقاربين من بعضهما. تعطي تحت الوحدات ذات *الوزن الجزيئي المنخفض لغلوتيلينات القمح* كروماتوغرام غنـــي بالمكونات (الشكل 7.15)، يضم هذا الكروماتوغرام أيضاً أنواع ω5، ω1, 2، وγ-غليادينات، التـــي لم تفصل خلال مرحلة قبل التجزئة للاختلافات في ذوبانيتها (قارن 2.1.2.15).



الشكل 6.15: RP-HPLC لأجزاء برولامين لمختلف طرز الحبوب (الشروط كما في الشكل 5.15). *القمح* 26-30د: ω-غليادينات، 32-50د: α-غليادينات، 54-71د: α-غليادينات. *الشيلم* 21-37د: γ-سيكالينات، 45-77د: γ-سيكالينات. *الشعير* 32-44د: C-هوردين، 46-66د: B-هوردين. *الشوفان* 49-55د/62-69د: أفينين. (بحسب *Welitz* وزملائه، 1989)

تعطى تحت وحدات *غلوتيلينات القمح* ذات *الوزن الجزيئي العالي* طراز بروتين يعد مثالاً للصنف (الشكل 8.15).

اعتماداً على البيانات المتاحة عن بنيات بروتينات غلوتين يمكن تكوين ثلاث مجموعات رئيسية مؤلفة من عدة تحت وحدات: مجموعة ذات *وزن جزيئي عالٍ* مع تحت وحدات عالية الوزن الجزيئي HMW من غلوتينينات. و*مجموعة وزنها الجزيئي وسط*، تضم غليادينات-ω5، ω1، -ω2. و*مجموعة وزنها الجزيئي منخفض*، تضم غليادينات α وγ، بالإضافة إلى تحت وحدات LMW من غلوتينيات. إن خواص مجموعات البروتين المذكورة موجودة وملخصة في الجدول 14.15، وتركيبها من الحموض الأمينية في الجدول 15.15.

1.3.1.2.15 مجموعة عالية الوزن الجزيئي (تحت وحدات غلوتينين عالية الوزن الجزيئي HMW)

High-Molecular Group (HMW Subunits of Glutenin)

يبين الجدول 15.15 أن تحت وحدات غلوتينين عالية الوزن هي الوحيدة من بروتينات الغلوتين التـــي يوجد فيها غلايسين بنسبة (19%) وبرولين (12%)، وتأتـــي في ترتيبها الثانية في محتواها من الحمض الأمينـــي Glx (36%). وتتميز هذه البروتينات بمحتواها العالي من Tyr (6%) وThr (36%) وبأخفض كمية من Phe (0.3%) وIle (0.8%). يوجد ضمن تتابع الحموض الأمينية للنهاية N، الموجودة في الجدول 16.15، التتابع EGEAS–RQLQC، الذي هو صحيح لجميع تحت وحدات

HMW، ويختلف فقط في الموقع 6 (G, K, E). وتبين التتابعات جميعها المعروفة حتـــى الآن أن تحت وحدات HMW مكونة من ثلاث قطع، (C–A في الجدول 17.15). لا تحوي القطع للنهايات C وN على تتابع مكرر وتتميز بوجود Cys والحموض الأمينية ذات السلسلة الجانبية المشحونة. أما القطعة الوسطى فمكونة من تتابعات مكررة من وحدات ببتيد QQPGQG التـــي تعمل كعمود فقري ومن غرزات لها تتابع YYPTSP، QQG وQPG، تُعيين وإلى حد كبير التركيب غير العادي من الحموض الأمينية (المحتوى العالي Gly وTyr). تختلف تحت وحدات HMW الفردية عن بعضها رئيسياً باستبدال ثمالات الحمض الأمينـــي وفي عدد وترتيب وحدات الببتيد الراجع.

الجدول 14.15: تصنيف وخواص بروتينات غلوتين.

المجموعة	HMW		MMW		LMW		
	HMW Subunits		ω-Gliadins		LMW		
	x-Type	y-Type	ω5	ω1,2	α-Gliadins	γ-Gliadins	LMW تحت وحدات
$Mr \times 10^{-3}$ (SDS-PAGE)[a]	104–124	90–102	66–79	55–65	32	38–42	36–44
$Mr \times 10^{-3}$ (تتابع)[b]	83–88	67–74	44–55[c]	34–44[c]	28–35	31–35	32–39
عدد ثمالات الحموض الأمينية	770–827	627–684	n.a.	n.a.	262–298	272–308	281–333
عدد بروتينات غلوتين	4–9%	3–4%	3–6%	4–7%	28–33%	23–31%	19–25%
عدد ثمالات السيتئين	4	7	0	0	6	8	8
µmol Cys/g flour	0.3	0.3	0	0	6.0	6.7	5.0

[a] نتيجة الرحلان الكهربائي.

[b] محسوبة من تتابع الحموض الأمينية.

[c] عينت بمطياف الكتلة Maldi – TOF

n.a: لم تحلل.

الجدول 15.15: تركيب الحموض الأمينية[a] لمجموعات البروتين لغلوتين القمح (طراز Rektor).

	HMW تحت وحدات glutenin	ω5-Gliadins	ω1,2-Gliadins	LMW تحت وحدات glutenin	α-Gliadins	γ-Gliadins
Asx	0.7–0.9	0.3–0.5	0.5–1.3	0.7–1.5	2.7–3.3	1.9–4.0
Thr	3.2–3.8	0.4–0.6	0.8–2.3	1.8–2.9	1.5–2.3	1.6–2.4
Ser	6.4–8.4	2.6–3.3	5.8–6.3	7.7–9.5	5.3–6.6	4.9–6.8
Glx	35.9–37.0	55.4–56.0	42.5–44.9	38.0–41.9	35.8–40.4	34.2–39.1
Pro	11.2–12.8	19.7–19.8	24.8–27.4	14.0–16.2	15.0–16.6	15.8–18.4
Gly	18.2–19.8	0.6–0.8	0.9–2.1	2.3–3.2	1.9–3.2	2.0–3.0
Ala	2.9–3.5	0.2–0.3	0.3–1.3	1.7–2.3	2.6–4.1	2.8–3.5
Cys	0.6–1.3	0.0	0.0	1.9–2.6	1.9–2.2	2.2–2.8
Val	1.6–2.7	0.3	0.6–1.4	3.8–5.3	4.2–4.9	4.4–5.4
Met	0.1–0.3	0.0	0.0–0.3	1.2–1.6	0.4–0.9	1.2–1.6
He	0.7–1.1	4.3–4.7	1.9–3.5	3.6–4.4	3.6–4.6	4.0–4.6
Leu	3.1–4.3	2.7–3.3	3.9–5.3	5.3–7.5	6.5–8.7	6.4–7.3
Tyr	5.1–6.4	0.6–0.7	0.8–1.5	0.9–1.9	2.3–3.2	0.6–1.4
Phe	0.2–0.5	9.0–9.5	7.6–8.1	3.8–5.5	2.9–3.9	4.7–5.6
His	0.8–1.9	1.3–1.4	0.6–1.1	1.3–1.8	1.4–2.8	1.1–1.5
Lys	0.7–1.1	0.4–0.5	0.3–0.6	0.2–0.6	0.2–0.6	0.4–0.9
Arg	1.6–2.1	0.5–0.6	0.5–1.4	1.5–2.1	1.7–2.9	1.2–2.9

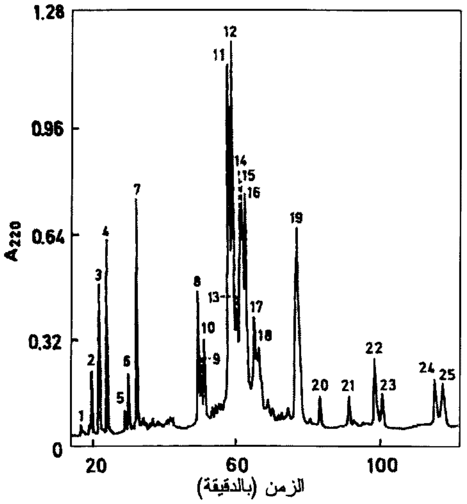
[a] مول % (بدون Trp).

يبلغ وزن الكتل الجزيئية النسبـــي (Mr) المحسوب من التتابعات الكلية المعروفة 67,000-88,000، في حين تبلغ الكتل الجزيئية المأخوذة من SDS-PAGE قيماً أعلى 35 – 40% (الجدول 14.15).

واعتماداً على الفروقات المثالية بين تتابعات القطع في النهاية النتروجينية والقطع الوسطى فإن تحت وحدات HMW يمكن وضعها في تحت مجموعتين (نموذج-x، M_r = 83,000 – 88,000؛ النموذج-y، M_r = 67,000 – 74,000) (الجدول 14.15 و17.15). تنتج هذه البروتينات اعتماداً على الحقيقة أن اثنين من الجينات متموضعة على كل كروموزوم في المجموعة 1 (1A، 1B، 1C، قارن 12.15). وهذه الجينات مرمزة لتحت الوحدات HMW من النموذج x والنموذج y، أي أن ID يحتوي الجينات 1Dx و1Dy. ورغم ذلك، فلا يُعبر عن جميع الجينات في أصناف القمح المزروعة. ومن الشائع وجود أزواج من الأليل 1Dx2 و1Dy12 مع وجود IDx5 وIDy10. كما يغلب وجود أزواج من 1Bx6 و1By8 بالإضافة إلى 1Bx7 و1By9. ويبين الشكلان 8.15 و9.15 مدى حدوث تحت وحدات متماثلة 2 HMW، 5، 6-10 و12 في سلسلة من أصناف القمح. ويعطي الجدول 17.15 تتابع الحموض الأمينية لتحت الوحدات 5 × 1D و1By9.

2.3.1.2.15 مجموعة الوزن الجزيئي المتوسط (ω5-غليادين، ω1,2-غليادين)
Intermediate Molecular Weight Group (ω5-Gliadins, ω1,2-Gliadins)

تتميز هذه المجموعة من ω-الغليادينات بارتفاع محتواها من Glx، Pro، Phe (الجدول 15.15)، بينما نسبة معظم الحموض الأمينية الأخرى أقل مما هو موجود في المجموعات الأخرى، بالإضافة إلى أن الحموض الأمينية الكبريتية Cys، Met، أما غير موجودة أو بصورة أثار. لم ينشر حتـــى الآن تتابع الحموض الأمينية فيها، ولكن توجد بعض المعلومات المتاحة لتتابع جزء منها. تقسم ω-غليادينات إلى تحت مجموعتين، النمط-ω5، والنمط الثانـــي-ω1,2، اعتمد هذا التقسيم على اختلاف تحركها ضمن حقل حمضي من PAGE.



الشكل 7.15: RP-HPLC لتحت وحدات غلوتيلين منخفضة الوزن الجزيئي (LMW) لطراز Rektor المفصولة بعمود نيكليوسيل C_{18} (60°م، 2-بروبانول مائي/حمض ثلاثي فلور الخل/أسيتونتريل). بعد إزالة برولامينات استخلص البروتين من الثمالة الباقية 70% ايثانول مائي/0.5% ثنائي ثيواريثريتول عند pH 7.6 والدرجة 4°م. القمم 2 – 4، 5 – 7: ω5-،ω1,2-غليادين. القمم LMW:17-8 تحت وحدات، القمم 20 – 25: γ-غليادينات أو البروتينات القريبة، بحسب *Wieser* وزملائه، 1990)

تتميز ω5-*غليادينات* باحتوائها محتوى عالياً جداً من Glx (نحو 56%) ونسبياً كمية مرتفعة من Phe (نحو 9%)، وتضم نحو 20% من Pro، وهي كمية أقل مما هو موجود في النمط الثانـــي-ω1,2، إلا أنه أعلى مما هو موجود في المجموعات الأخرى.

وبالتالي تكوّن الحموض الأمينية الثلاثة نحو 85% من مجموع البروتين. تخلو ω5-غليادينات من الحموض الأمينية الكبريتية وباقي الحموض الأمينية نسبياً منخفضة، ولكن يلاحظ أن هذا النمط من البروتينات يحوي Ile (4.5%) أعلى من Leu (3%).

الجدول 16.15: تتابع النهاية N لمجموعات بروتين غلوتين القمح.

	الموقع 5 10
HMW تحت وحدات غلوتينين	E G E A S R Q L Q C
	E
	G
	K
غليادينات -ω5	S R L L S P R G K E
	Q
غليادينات -ω1,2	– – – – – – – – – K E L Q S
	A R Q L N P S N K E
LMW-s[a]:	S H I P G L E R P S
	C
LMW-m[a]:	M E T S H I P G L E
	C
غليادينات -α	V R V P V P Q L Q P
	F
	P
غليادينات -γ	N M Q V D P S G Q V
	I
	S
	A

[a] سمي النمط LMW نسبة إلى أول حمض أميني في التتابع، سيرين (s) أوميثيونين (m).

يتكون تتابع النهاية النتروجينية من الحموض SRLLSPRGKELHT، وهو تتابع نموذجي لهذا النوع من البروتين. وتبدأ التتابعات الراجعة للوحدة الببتيدية PQQQF من الموقع 14. وهذا يمثل فرقاً واضحاً لما هو موجود في النمط -ω2,1، الذي يشرح الاختلافات النموذجية في تركيب الحموض الأمينية في تحت المجموعتين.

تتمتع ω5-الغليادينات بتحرك أسرع من ω2,1-الغليادينات في وسط PAGE حمضي، وبتحرك بطيء في وسط SDS–PEGE، حيث تبلغ قيمة M_r بين 55,000-44,000 (الجدول 14.15).

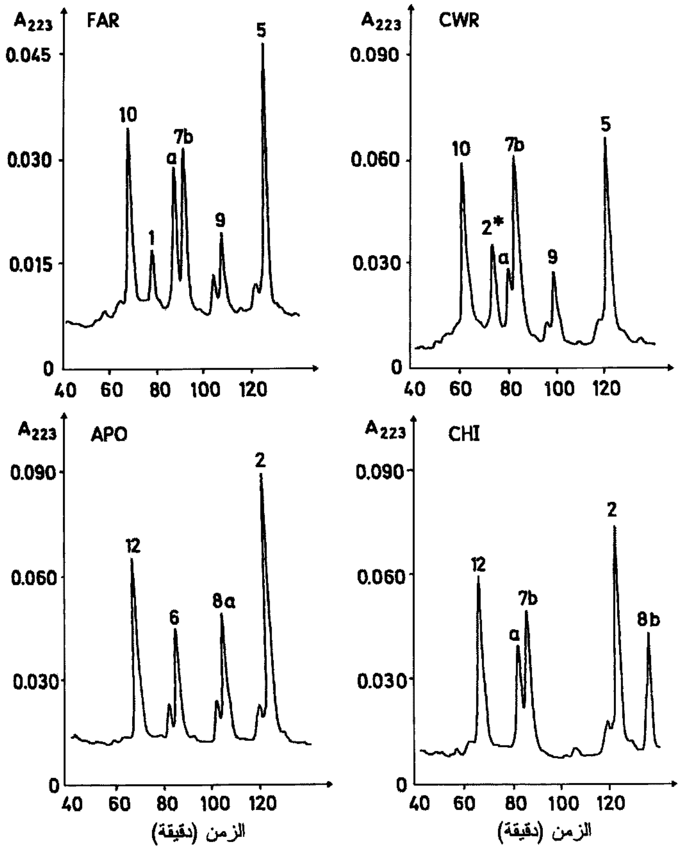
ونجد عند مقارنة تركيب ω2,1-الغليادينات مع ω5-غليادينات أنها تضم كميات أقل من Glx (نحو 43%) وPhe (نحو 7.5%)، Ile (3%) (الجدول 14.15)، بينما محتوى الحموض الأمينية الأخرى أعلى وبخاصة Pro (نحو 26%)، الذي يعد الأعلى بين مجموعات بروتين الغلوتين. يوجد اختلافان أساسيان في تتابعات النهاية النتروجينية، الأول ARQLNPSNKELQS، والثانـــي KELQS وهي مع اختلاف الطول متشابهة وتؤدي إلى تتابع راجع.

ووجد أن المتغير a أكثر تكراراً في ω2 غليادينات والمتغير b أكثر في ω1 غليادينات ويتوافق تتابع النهاية النتروجينية لغليادينات ω5 مع متغير a في الموضع 6 ويتألف التتابع الراجع الذي يليه مباشرة من وحدة الببتيد PQQPY بينما يبدو أن وحدة الببتيد الراجع السائدة في هذا البروتين هي تتابع PQQPFPQQ.

تتحرك ω2,1-الغليادينات في وسط PAGE حمضي في أبطء سرعة، رغم أن كتلتها الجزيئية تقع ضمن مجال -44000 34000.

3.3.1.2.15 مجموعة الوزن الجزيئي المنخفض (α-غليادينات، γ-غليادينات، تحت وحدات منخفضة الوزن الجزيئي للغلوتينين)
Low-Molecular Group (α-Gliadins, γ-Gliadins, LMW Subunits of Glutenin)

تمتلك مجموعة البروتين منخفضة الوزن الجزيئي السائدة كمياً بين الغلوتين (الجدول 14.15) أفضل توازن لتركيب الحموض الأمينية، لأن معظم القيم الأخرى تقع إما بين المجموعات عالية الوزن الجزيئي أو المتوسطة، وتتميز بارتفاع محتواها من الحموض الأمينية Cys، Val، Met، Leu (الجدول 15.15).



الشكل 8.15: RP-HPLC لتحت وحدات غلوتيلين مرتفعة الوزن الجزيئي (HMW) لمختلف طرز القمح كما فصلت على عمود نكليوسيل C_8 (60°م)، يوريا/حمض الخل ثلاثي الفلور/أسيتو نتريل/ثنائي ثيواريثريتول، عدد القمم: 1-7 (x-نمط)، 8-12 (y-نمط)؛ (CWR, Farmer, FAR)، قمح كندي ربيعي أحمر غربي، Chinese spring CHI, Apollo: APO. بحسب *Seilmeier*، 1991).

هناك عدد كبير من التتابعات الكاملة أو الجزئية منشورة في المقالات العلمية، ما عدا (A-غليادين)، الذي اشتق كامل تتابعه من الحموض النووية المقابلة. يمكن توظيف البيانات الحالية لتقسيم بروتينات الغلوتين منخفضة الوزن الجزيئي إلى ثلاث تحت مجموعات (α-غليادين، γ-غليادين، وتحت وحدات منخفضة الوزن الجزيئي للغلوتينين). ويبين الجدول (18.15) أمثلة ثلاثة توضح أن التتابع الكلي مكون من سبع شدف مختلفة بنيوياً: تتابع النهاية N والنهاية C، الشدف I–V. تختلف البروتينات الفردية عن بعضها في تتابعات النهاية N وC، وفي تتابعات المعاودة (الشدفه I) وفي التتابعات الغنية بـ Gln (الشدفة IV). إلا أنها تملك تتابع شدفات طويلة شديدة التماثل يوجد فيها Pro بنسبة منخفضة. وتتميز هذه الشدف بتكرار حدوث حموض أمينية ذات سلاسل جانبية مشحونة، وهي جميعها، مع وجود بعض الاستثناءات، تحوي الحموض الأمينية الكبريتية، وتقع كتلها الجزيئية ضمن مجال 28,000-39,000 (الجدول 14.15).

الجدول **17.15**: مقارنة تتابع تحت وحدات عالية الوزن الجزيئي للغلوتينين

a) x-Typ (HMW-subunit IDx5)[*]

تتابع النهاية النتروجينية		1	EGEASEQLQ**C**ERELQELQERELKA**C**QQVMDQQLRDISPE**C**				
		41	HPVVVSPVAGQYEQQIVVPPKGGSFYPGETTPPQQLQQRI				
	A*	81	FWGIPALLKR				
التتابعات المكررة		91	YYPSVTCP	Q-QVS	448		QQPGQGQQG
		103	YYPGQASP	Q-RPGQG	457		QQPGQGQQG
	B	117		Q-QPGQGQQG	466		QQPGQGQPG
		126	YYP--TSP	Q-QPGQW	475	YYPTSP	QQSGQG
		138		Q-QPEQGQPR	487		QQPGQW
		147	YYP--TSP	Q-QSGQL	493		QQPGQGQPG
		159		Q-QPAQG	502	YYPTSP	LQPGQGQPG
		165		Q-QPGQGQQG	517	YDPTSP	QQPGQG
		174		Q-QPGQGQPG	529		QQPGQL
		183	YYP--TSS	QLQPGQL	535		QQPAQGQQG
		196		Q-QPAQGQQG	544		QQLAQGQQG
		205		Q-QPGQAQQG	553		QQPAQVQQG
		214		Q-QPGQG	562		QRPAQGQQG
		220		Q-QPGQGQQG	571		QQPGQGQQG
		229		Q-QPGQG	580		QQLGQGQQG
		235		Q-QPGQGQQG	589		QQPGQGQQG
		244		Q-QLGQGQQG	598		QQPAQGQQG
		253	YYP--TSL	Q-QSGQGQPG	607		QQPGQGQQG
		268	YYP--TSL	Q-QLGQGQSG	616		QQPGQGQQG
		283	YYP--TSP	Q-QPGQG	625		QQPGQG
		295		Q-QPGQL	631		QQPGQGQPW
		301		Q-QPAQG	640	YYPTSP	QESGQG
		307		Q-QPGQGQQG	652		QQPGQW
		316		Q-QPGQGQQG	658		QQPGQGQPG
		325		Q-QPGQG	667	YYLTSP	LQLGQGQQG
		331		Q-QPGQGQPG	682	YYPTSL	QQPGQG
		340	YYP--TS	PQ-QSGQGQPG	694		QQPGQW
		355	YYP--TSS	Q-QPTQS	700		QQSGQGQHW
		367		Q-QPGQGQQG	709	YYPTSP	QLSGQG
		376		Q-QVGQGQQA	721		QRPGQW
		385		Q-QPGQG	727		LQPGQGQQG
		391		Q-QPGQGQPG	736	YYPTSP	QQPGQG
		400	YYP--TSP	Q-QSGQGQPG	748		QQLGQW
		415	YYL--TSP	Q-QSGQG	754		LQPGQGQQG
		427		Q-QPGQL	763	YYPTSL	QQTGQG
		433		Q-QSAQGQKG	775		QQSGQGQQG
		442		Q-QPGQG	784	YY	
تتابع النهاية الكربونية		786	SSYHVSVEHQAASLKVAKAQQLAAQLPAM**C**RLEGGDAL				
	C	824	SASQ				

الجدول 17.15: تابع

b) y-Type (HMW subunit 1 By 9)[*]

تتابع النهاية النتروجينية		1	EGEASRQLQ**C**ERELQESSLEA**C**RQVVDQQLAGRLPWSTGL				
		41	QMR**CC**QLRDVSAK**C**RPVAVSQVVRQYEQTVVPPKGGSFY				
	A[a]	81	PGETTPLQQLQQVIFWGTSSQTVQG				
التتابعات المتكررة		106	YYPSVSSPQQGP		408	QQTRQG	
		118	YYPGQASP	QQPGQG	414	QQLEQG	
	B	132		QQPGKW	420		QQPGQG
		138		QELGQGQQG	426	QQTRQG	
		147	YYP--TSL	HQSGQGQQG	432	QQLEQG	
		162	YYP--SSL	QQPGQG	438	QQPGQGQQG	
		174		QQIGQGQQG	447	YYPTSP	QQSGQG
		183	YYP--TSL	QQPGQG	459		QQPGQS
		195		QQIGQGQQG	465		QQPGQGQQG
		204	YYP--TSP	QHPGOR	474	YYSSSL	QQPGQGLQG
		216		QQPGQG	489	HYPASL	QQPGQG
		222		QQIGQG	501		HPGQR
		228		QQLGQG	506		QQPGQG
		234		RQIGQG	512		QQPEQG
		240		QQSGQGQQG	518		QQPGQGQQG
		249	YYP--TSP	QQLGQG	527	YYPTSP	QQPGQG
		261		QQPGQW	539		KQLGQGQQG
		267		QQSGQGQQG	548	YPTSPQ	QPGQG
		276	YYP--TSQ	QQPGQGQQG	560		QQPGQGQQG
		291	QYP--ASQ	QQPGQGQQG	569	H**C**PTSP	QQTGQA
		306	QYP--ASQ	QQPGQGQQG	581		QQPGQG
		321	QYP--ASQ	QQPGQGQQG	587		QQIGQV
		336	HYL--ASQ	QQPGQGQQR	593		QQPGQGQQG
		351	HYP--ASL	QQPGQGQQG	602	YYPISL	QQSGQG
		366	HYT--ASL	QQPGQGQQG	614		QQSGQG
		381	HYP--ASL	QQVGQG	620		QQSGQG
		393		QQIGQLGQR	626		HQLGQG
		402		QQPGQG	632		QQSGQEQQG
					641	YD	
تتابع النهاية الكربونية		643	NPYHVNTEQQTASPKVAKVQQPATQLPIM**C**RMEGGDAL				
	C	681	SASQ				

[a] تشير الأحرف الكبيرة إلى تتابع الشدفات (قارن 12.15).

تعطي الأرقام المواقع التـــي تشغلها الحموض الأمينية في بداية الخط الموجود في التتابع العام. تم ترتيب تتابعات الشدفات المتكررة وفق أفضل احتمالات التجانس. (-: فراغ لتوضيح التجانس)، ثمالات السيستيين (C) معلمة بحرف أسود.

[*] تعود أرقام تحت وحدات HMW (5-9) إلى الشكلين 18.15 و9.15.

الجدول 18.15: مقارنة تتابع[a] α-غليادين (النسيل 1235)، γ-غليادين (النسيل المورثة A)، وتحت وحدات LMW (النسيل LMWG-IDI).

تتابعات النهاية النتروجينية	α-	1	VRVPVPQLQPQNPSQQQPQEQVPLMQQQQQFPG
	γ-	1	NMQVDPFGQVQWP-QQQPVLL
	LMW	1	R**C**IPGLERPW
تتابعات راجعة I[b]			(انظر الجدول أدناه)
(II) تتابعات متعدد Poly-Gln	α-	96	QQQAQQQQQQQ
تتابعات منخفضة بـ Pro III	α-	108	TLQQILQQQLIP**C**RDVVLQQHNIAHASSQVL----QQSSY
	γ-	145	FIQPSLQQQLNP**C**KNLLLQQ**C**RPVSLVSSLW-SMIWPQSA**C**
	LMW	115	VVQPSILQQLNP**C**KVFLQQQ**C**SPVAMPQRLARSQMLQQSS**C**
	α-		QQLQQLCCQQLFQIPEQSR**C**QAIHNVVHAIL
	γ-		QVMRQQCCQQLAQIPQQLQ**C**AAIHSVVHSISM
	LMW		HVMQQQCCQQLPQIPQQSRYEAIRAIIYSIIL
تتابعات منخفضة بـ Gln IV	α-	176	HHHQQQQQPSSQVSYQQPQEQYPSGQVSFQSSQQN
	γ-	216	QEQQQQQQQQQQQQQQQGMRILLPLYQQQQVGQGTL
	LMW	188	QEQQQVQGSIQSQQQQPQQLGQCVSQPQQQSQQQLGQQPQQQQ
تتابعات منخفضة بـ Pro V	α-	212	PQAQGSVQPQQLPQFQEIRNLALQTLPAM**C**NVYIPPY**C**STTIAPFG
	γ-	253	VQGQGIIQPQQPAQLEAIRSLVLQTLPTM**C**NVYVPPE**C**SIIKAPFA
	LMW	231	LAQGTFLQPHQIAQLEVMTSIALRILPTM**C**SVNVPLYRTTTSVPFG
تتابعات النهاية الكربونية	α-	258	IFGTN
	γ-	299	SIVTGIGGQ
	LMW	277	VGTGVGAY

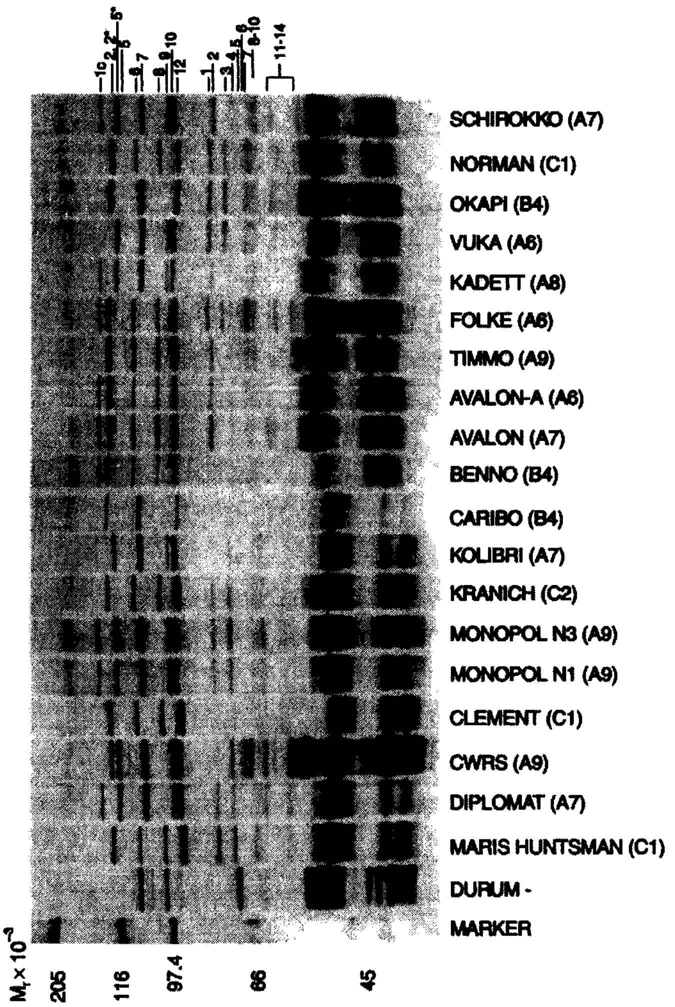
تتابعات راجعة I[b]:

	α–Gliadin		γ-Gliadin		LMW
				11	QQQPLPP
34	QQEQ-FP-PQQPYP	21	PQQPFSQ	18	QQT-FP
46	HQQP-FP-SQQPYP	28	QPQQTFPQ	23	QQPLFS
58	QPQP-FP-PQLPYP	36	PQQTFPH	29	QQQQQQL-FP
70	QTQP-FP-PQQPYP	43	QPQQQFPQ	38	QQPSFS
82	QPQPQYPQPQQPIS	51	PQQPQQQFLQ	44	QQQPPFW
		61	PQQPFPQ	51	QQQPPFS
		68	QPQQPYPQ	58	QQQPILP
		76	QPQQPFPQ	65	QQPPFS
		84	TQQPQQLFPQ	71	QQQQLVLP
		94	SQQPQQPYPQ	79	QQPPFS
		104	QPQQPFPQ	84	QQQQPVLP
		112	TQQPQQQFPQ	93	PQQSP-FP
		122	SQQPQ-PFPQ	100	QQQQQH
		131	PQQPQQSFPQ	106	QQLV
		141	QQPS	110	QQQ-I-P

[a] رتبت الشدفات المتكررة وتتابعات منخفضة البرولين وفق أفضل الاحتمالات. التجانس (-: فراغ لتكبير التجانس). أشير إلى ثمالات السيستين (C) في خط أسود.

[b] الأرقام الرومانية: لتقسيم شدفات التتابع (قارن الشكل 10.15).

ويبين الجدول 15.5 أن تركيب الحموض الأمينية لـــ α-غليادينات يختلف عموماً بصورة بسيطة من تلك العائدة إلى γ-غليادينات وتحت وحدات غلوتينين منخفضة الوزن الجزيئي. أما في مجال الحموض الإفرادية فيوجد بينها اختلاف واضح، حيث تكوّن كمية Tyr (نحو 3%) عالية وكمية Met (نحو 0.7) وPhe (نحو 3.4%) منخفضة.



الشكل 9.15: فصل رحلانـــي لغلوتينينات[b,a] لطرز مختلفة من القمح[c] على هلام بولي أكريلاميد في وجود صوديوم دودسيل سلفات وميركابتو ايثانول (SDS-PAGE) (بحسب *Krause* وزملائه، 1988)

[a] ثمالات باقية بعد استخلاص الدقيق الخالي من الدهن بالماء والمحلول المحلي والايثانول المائي.

[b] أن ترقيم تحت الوحدات HMW للغلوتينين يختلف عما ورد في النشرة الأصلية، (Payne et al., 1981b) الشريط 1-7 (x-نمط)، 8-12 (y-نمط).

[c] يُعطي درجة الجودة الخبزية لكل طراز كما بين القوسين (A9: حجم الرغيف كبير جداً، A8: كبير إلى كبير جداً، A7: كبير، A6: متوسط إلى كبير، B5: متوسط، B4: منخفض إلى متوسط، B3: منخفض، C2: منخفض جداً إلى منخفض: C1: منخفض جداً).

حُددت التتابعات في النهاية النتروجينية مباشرة بتدرك *Edman* الموافق لتلك الموجودة في الحموض النووية، وقد حُددت ثمالات الحموض الأمينية الفردية، مع بعض الاختلافات، لتتابعات النهاية النتروجينية (الجدول 16.15). أما تتابعات الراجعة فتتألف من وحدة ببتيد QPQPFPPQQPYP، ويتكرر حدوثها عادة خمس مرات وتختلف في الحموض الأمينية الإفرادية (الجدول 18.15)، وعلى هذا الميدان السابق من البيانات تعتمد النسبة المتوازنة بين Phe/Tyr لبروتينات α-غليادينات. وهي

تختلف عن γ-غليادينات وتحت وحدات غلوتينين منخفضة الوزن الجزيئي فإن α غليادين تحتوي تتابعاً من متعدد (poly-Gln) بين الشدفات المعادة والشدفات ذات المحتوى المنخفض من Pro.

وبمتابعة المقارنة بين α-غليادينات وγ-غليادينات نجد أن الأخيرة تحوي قيماً أعلى لـ Phe (نحو 5%) وMet (نحو 1.4%) وقيماً أدنى لـ Tyr (نحو 1%) (الجدول 15.15).

أكثر التتابعات وجوداً في النهاية النتروجينية التي تم اشتقاقها مباشرة من الحموض النووية هي NMQVDPSGQV، وفيها يعدّل الموقع 2 بالموقع 1 (الجدول 16.15). أما تتابعات الراجعة فتتألف من وحدات ببتيد PQQPFPQ، ويمكن غرز Q، TQQ، LQQ أو PQQ فيها، وتتكرر مثل الوحدات الببتيدية التي تختلف بثمالات الحموض الأمينية عدداً من المرات قد يصل إلى 15 مرة (الجدول 18.15). يؤدي غياب Tyr في شدفات التتابع المعادة إلى زيحان النسبة Phe/Tyr إلى نحو 1.5 (الجدول 15.15).

تختلف الوحدات منخفضة الوزن الجزيئي للغلوتينين عن α- وγ-غليادين باحتوائها قيماً أعلى للسرين Ser (9%) وقيماً أقل للالانين Ala (2%) والاسبراجين Asx (1%)، وتتوافق قيم الحموض الأمينية الأخرى (الجدول 15.15).

وجد أن التتابعات في النهاية النتروجينية لتحت الوحدات منخفضة الوزن الجزيئي هي SHIPGL أو SCISGL (النمط-s) وMETSCI أو METSHI (النمط-m). لقد تبين من التتابعات الكلية المعروفة أن تحت وحدات غلوتينين منخفضة الوزن الجزيئي لها نهاية نتروجينية ونهاية كربونية نموذجية غنية بـ Gln، ولها شدفات تتابع راجعة (الجدول 18.15). أما تتابع الشدفات فتماثل كثيراً تتابع α- وγ-غليادينات. تتكون وحدات الببتيد الراجعة من تتابع Q_nPPFS، مع $n = 2–10$، حيث تكرر هذه الوحدات نفسها حتى 20 مرة، ونلاحظ أن الببتيد الثلاثي الكاره للماء PPF يتغير قليلاً (مثال PVL، PLP). ويمكن القول بعد المقارنة مع α- وγ-غليادينات أن المحتوى العالي لـ Ser في التركيب الكلي للحموض الأمينية يعود إلى التتابعات الراجعة.

4.1.2.15 بنية غلوتين القمح Structure of Wheat Gluten

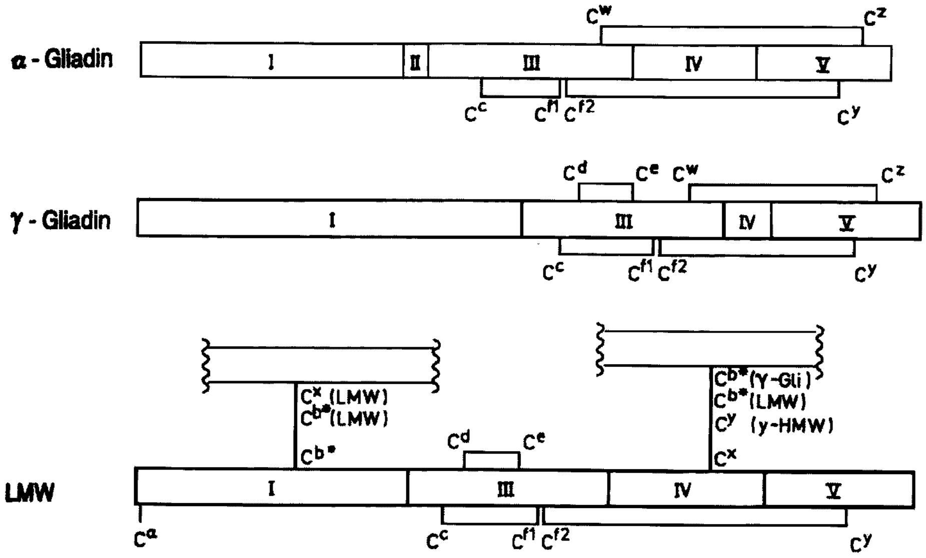
1.4.1.2.15 الروابط ثنائية الكبريت Disulfide Bonds

تعد α- وγ-غليادينات في الأساس بروتينات موحودية وتضم فقط روابط ثنائية الكبريت داخل جزيئاتها، وبالمقارنة فإن الغلوتينينات هي بروتينات متكدسة من تحت وحدات منخفضة أو عالية الوزن الجزيئي، ولها كتل جزيئية تبدأ من 200,000 إلى بضع ملايين، وهي لذلك تتثبت بالروابط الكبريتية ما بين جزيئاتها وبالتداخلات الكاره للماء وغيرها من القوى.

لقد غدا من الممكن توضيح موقع ونوع الروابط ثنائية الكبريت بحيث أصبح تمييز بروتينات الغلوتين ممكناً. وستناقش أولاً α-غليادين، γ-غليادين والوحدات منخفضة الوزن الجزيئي اعتماداً على مخططين متكاملين. يبين الشكل 10.15 أن ثمالات السيستئين تدخل في تكوين الجسور ثنائية الكبريت داخل الجزيء وما بين الجزيئات. كما يُرى من الشكل 11.15 مدى العلاقة الموجودة في بنيات ثنائية الكبريت.

يوجد في الشكلين 10.15 و12.15 ثمالات السيستئين (C) في تتابع النهاية N ومشار إليها بالحرف الأول من الأبجدية وتلك في النهاية الكربونية بالحرف الأخير من الأبجدية. وتحمل ثمالات السيستئين المتماثلة الحرف نفسه. توجد الروابط ثنائية الكبريت في α- وγ-غليادينات في الشدفات V-III، بينما توجد في تحت وحدات LMW في الشدفة I (الشكل 10.15). يوجد في γ-غليادين أربعة جسور ثنائية الكبريت في داخل الجزيء متركزة في جزء صغير من التتابع مما أدى إلى تشكيل بنية مكتنزة

مكونة من حلقات صغيرة A، B، C وحلقة كبيرة D (الشكل a11.15). وإن البنية ثنائية الكبريت في α-غليادين متعلقة بتلك الموجودة في γ-غليادين، وفيها تغيب الرابطة ثنائية الكبريت C^d/C^e (الشكل 10.15) مما ينعكس بانفتاح الحلقة A والحلقة B وتشكيلهما حلقة AB أكبر (الشكل b11.15). تضم تحت الوحدات LMW الحلقتين الصغيرتين A وB، إلا أن غياب الرابطة ثنائية الكبريت C^w/C^z (الشكل 10.15) أدى إلى توسع الحلقة D لتعطي حلقة CD (الشكل c11.15).

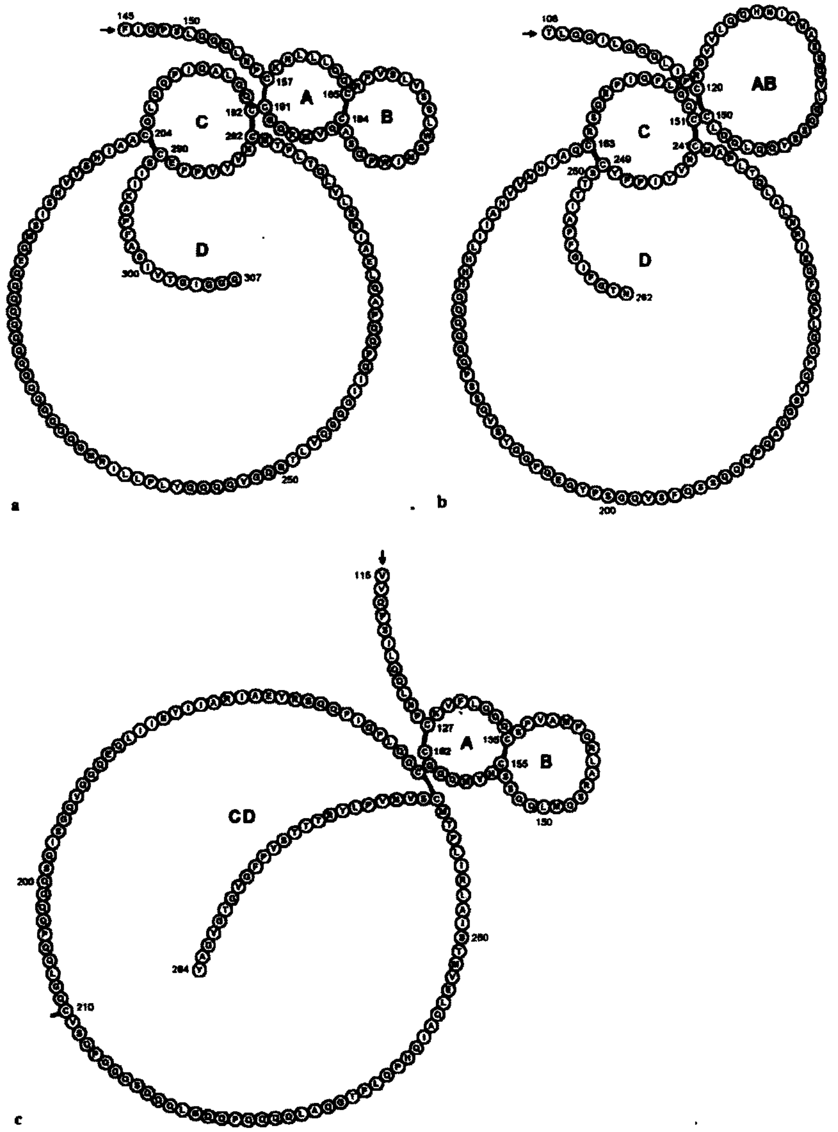


الشكل 10.15: مخطط يمثل بنيات ثنائية الكبريت لـــ α-غليادينات، γ-غليادينات، وتحت الوحدات LMW، (بحسب *Köhler* وزملائه، 1993) والشدفات I–V (قارن الجدول 18.15).

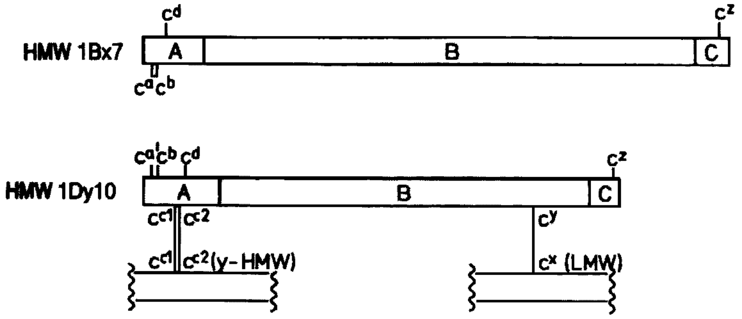
لا تستطيع ثمالات السيستئين C^{b*} وC^x في تحت الوحدات منخفضة الوزن الجزيئي لأسباب فراغية تجسيمية أن تشكل روابط ثنائية الكبريت داخل الجزيء، ولكنها متاحة لتشكيل جسور ثنائية الكبريت مع تحت وحدات أخرى منخفضة الوزن الجزيئي ومع تحت وحدات عالية الوزن الجزيئي (HMW) (الشكل 10.15).

تحوي تحت وحدات HMW للنمط-x أربع ثمالات سيستئين بينما يحوي النمط-y سبع ثمالات (الجدول 17.15). وجميع هذه الثمالات موجودة في قطعتـــي A وC، ما عدا الثمالة C^y في النمط –y (الشكل 12.15). تشكل الثمالتان C^a وC^b في النمط-x جسوراً ثنائية الكبريت داخل الجزيء (الشكل 12.15)، وأن C^d وC^z متاحتين للربط بين الجزيئات. يحوي النمط-y خمس ثمالات سيستئين في القطعة A وثمالة في كل من القطعة B وC (الشكل 12.15). إلى الآن يمكن أن تُكشف الروابط ثنائية الكبريت بين الجزيئات مع وحدات HMW الأخرى للنمط-y ولتحت وحدات LMW أيضاً (الشكل 12.15).

ويجدر الانتباه إلى أن كميات صغيرة من غليادينات α، γ وω لا تستخلص من الدقيق بمحلول كحول مائي وتبقى مع الغلوتيينات. ولذلك يفترض أن في هذه البروتينات ثمالات مفردة العدد من السيستئين لأنها طفرات، وأن ثمالة واحدة متاحة لتشكيل رابطة ثنائية الكبريت بين الجزيئات. وقد لوحظ في الواقع أن تحت وحدات LMW تتصل إلى γ-غليادينات، التـــي توجد فيها 9 ثمالات سيستئين بدلاً من 8، عبر جسر متشكل من C^x إلى C^{b*} (الشكل 10.15).



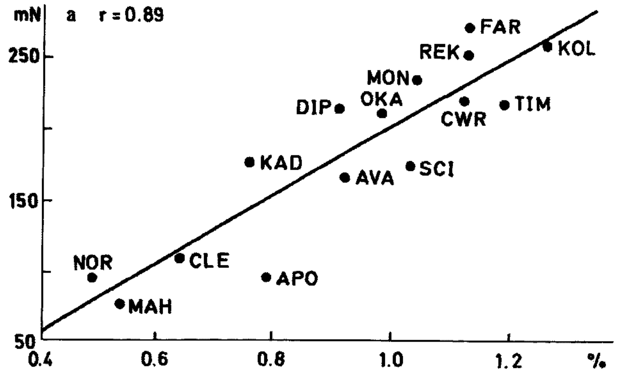
الشكل 11.15: مخطط ثنائي البعد لبنيات الشدفات في النهاية -C لـ γ- غليادينات (a)، α- غليادينات (b)، تحت وحدات LMW (c).
(بحسب لـ *Müller* و*Wieser*, 1997).

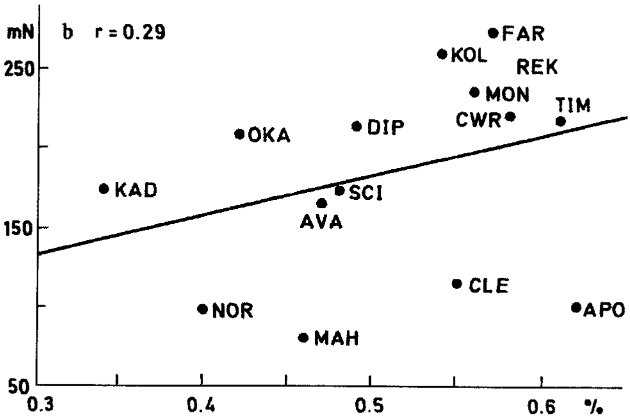


الشكل 12.15: مخطط يمثل بنيات ثنائية الكبريت لتحت وحدات HMW من النمط-x والنمط-y (بحسب *Köhler* وزملائه، 1993). الشدفات C–A (قارن الجدول 17.15). تسمية ثمالات السيستئين كما في الشكل 10.15.

2.4.1.2.15 مساهمة بروتينات الغلوتين في جودة الخبز Contribution of Gluten Proteins to the Baking Quality

تشير التحريات إلى أن بنية وكمية بروتينات الغلوتين في الأصناف المزروعة من القمح لها خصائص عجينية وخبيزية مختلفة تسمح بتقدير مساهمة كل بروتين ضمن بروتينات الغلوتين في الجودة، وأحد الملامح الهامة هو الملاءمة على تشكيل تجمع من جزيئات عالية الوزن الجزيئي. ويبدو أن تحت الوحدات عالية الوزن الجزيئي من النمط-x تتلاءم بخاصة مع هذه الخاصة، أي أنها تستطيع أن تشكل بوليمرات خطية عبر ثمالة السيستئين C^d وC^z (الشكل 12.15). ويعبر عن ذلك مدى تقارب العلاقة (معامل الارتباط $r > 0.8$) بين كمية وقوة العجينة (الشكل 13.15).





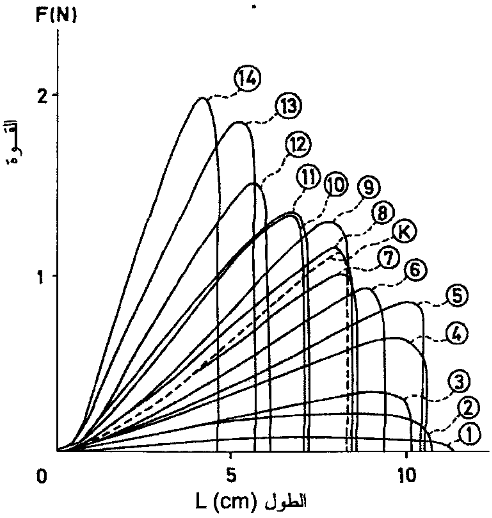
الشكل 13.15: علاقات الترابط بين المقاومة العظمى لشد العجينة لطرز قمح مختلف وفق اختبار التمدد على المقياس الدقيق وتركيز تحت وحدات HMW (% على أساس الدقيق) (a) x- وتحت وحدات y- (b). (بحسب *Wieser*, 1992).

ويدل الانخفاض الواضح لمعامل الارتباط في حالة النمط-y ($r < 0.3$، الشكل 13.15) للروابط المتصالبة عبر C^{c1} وC^{c2} أو C^y مع تحت وحدات LMW (الشكل 12.15) أن ليس له تأثير إيجابـــي في قوام العجينة.

وإذا وضعنا جانباً تحت وحدات HMW من النمط-x، نجد أن تحت وحدات LMW تساهم إيجابياً في قوة العجينة والغلوتين ($r = 0.58 - 0.85$). ويفترض أن ميل C^{b*} وC^x للبلمرة هو المسؤول عن هذا التأثير (الشكل 10.15). ويحتاج الحصول على نفس التأثر كمية مضاعفة من LMW في الدقيق، والسبب في ذلك يعود إلى أن الروابط C^{b*} وC^x ليست موجهة بقوة ولكنها مختلفة. وهكذا نجد أن C^x ترتبط أيضاً مع γ-غليادين الذي يملك عدداً مفرداً من ثمالات السيستئين (قارن 1.4.1.2.15)، وهذا يؤدي إلى تحطم السلسلة عند عملية البلمرة لبروتينات الغلوتين، وهي العملية التـــي يمكن أن تحدث أثناء العجن.

تعد مواحيد الغليادينات (ω-غليادينات خالية السيستئين، مع α- وγ-غليادينات ذات العدد الزوجي من ثمالات السيستئين) "كمذيب" أو "مشحم" لتسهيل تكدس الغلوتينينات ومسؤولة عن لزوجة العجينة والغلوتين. ويُبنى على ما سبق أن المقدار الكلي للغليادينات لا يرتبط مع الخصائص الريولوجية للعجينة والغلوتين وإنما مع نسبتها الكمية إلى الغلوتينينات (الشكل 14.15). أن الترتيبات المتماثلة للروابط ثنائية الكبريت في داخل الجزيء في α- وγ-غليادينات تعكس مساهمتها المتشابهة في الخصائص الريولوجية للعجينة.

وكخلاصة فإنه في تحضير العجينة وطور تشكل الغلوتين، فإن العمليات المنافسة لتشكل السلسلة وإنهائها هي عوامل هامة لخواص العجينة وتعتمد بوضوح على الروابط الثنائية الكبريتية. ويحتاج لتشكيل عجينة وغلوتين عالي القوة إلى كمية كافية من بروتينات الغلوتين قابلة للبلمرة (تحت وحدات HMW من النمط-x بالإضافة تحت وحدات LMW مع توفر أقل كمية من المنهيات Terminators (مركبات ثيول وزنها الجزيئي منخفض، وغليادينات ذات عدد فردي من ثمالات السيستئين، تحت وحدات HMW من النمط-y).



الشكل 14.15: اختبارات شد غلوتينات بها محتوى مختلف من الغليادين (استخلص غلوتين K من دقيق قمح تجاري بـــ 70% ايثانول بالماء. جفف المستخلص من الغليادين مع المتبقي من غلوتينين بالتجميد التجفيف. وأعيد مزجهما بنسب مختلفة، وأميها بالماء. كمية غليادين في الغلوتينات: K) 33.9%، 1) 55.9%، 14) 22.6%؛ محتوى الغليادين للعينات الأخرى يقع بين النسب السابقة (بحسب *Kim* وزملائه، *1988*).

5.1.2.15 بورواندولينات Puroindolins

تحوي سويداء القمح بروتينين أساسيين غنيين بالسيستئين بورواندولين a وb (a-PIN وb-). وأتــى هذا الاسم من وجود قطع غنية بالتربتوفان في تتابع الحموض الأمينية الآتــي: Trp-Arg-Trp-Trp-Lys-Trp-Trp-Lys في البروتين PIN-a وTrp-Pro-Thr-Trp-Trp-Lys في البروتين PIN-b. يتكون البروتين PIN-a من سلسلة ببتيد ذات 115 ثمالة (12,479 M_r) وفيها خمسة جسور ثنائية الكبريت. وتتماثل سلاسل الببتيد في PIN-a وPIN-b في 60% وقد تبين أن بورواندولينات مماثلة لفرِيابيلينات أساسية التــي اكتشفت على سطح حبيبات النشاء. تحمل البروتين PIN-a وb- شحنة موجبة وتضم الفوسفوليبيدات التــي تحمل شحناً سالبة بألفة عالية. يشكل PIN-a معقدات ثابتة مع غلايكوليبيد، ولكن PIN-b ليس مناسباً بدرجة كبيرة لهذا الغرض، ويفترض أن ثمالات الاندوليل للقطع الغنية بالتربتوفان تدخل في ثبات هذه المعقدات، حيث تتشكل جسور هيدروجينية بين NH- أندول ومجموعات OH الموجودة في غلايكوليبيدات. وهكذا نرى أن الثبات العالي الذي تتصف فيه

المعقدات التـــي يشكلها البروتين PIN-a مقارنةً مع ما يشكله البروتين PIN-b يعتمد في الأساس على مدى طول القطع الغنية بالتربتوفان.

تتثبت الرغوة التـــي يشكلها البروتين PIN-a، كما تتثبت وإلى حد ما الرغوة التـــي يشكلها PIN-b، بوجود الليبيدات القطبية في القمح. ولذا يعد البروتين PIN-a متفوقاً بوضوح على بروتينات بياض البيض كما يتبين من المقارنة الآتية: بعد مضي 5 دقائق على زمن توقف التستيل (التنقيط) حصل على كثافة الرغوة 0.028 عند إضافة 0.3 مع بروتين PIN-a/مل، وتطلبت التجربة لتحقيق الهدف 1.25 ملغ/مل من بروتينات بياض البيض.

ويتوقع خلال عملية الخبز أن يقوم بوروأندولينات في حماية البنية الشبيه بالرغوة في العجينة من التخرب بالليبيدات.

2.2.15 الإنزيمات Enzymes

يُوصف في هذا الجزء الإنزيمات التـــي تلعب دوراً في التصنيع أو تلك التـــي تدخل في تفاعلات مؤثره في جودة منتجات الحبوب وهي من ضمن الإنزيمات التـــي توجد في بذور الحبوب.

1.2.2.15 أميلازات Amylases

توجد α-أميلاز وβ-أميلاز في جميع الحبوب (لتفاعلهما انظر 1.5.4.4). وتأخذ الأميلازات الموجودة في القمح والشيلم اهتماماً خاصاً لأن نشاطها الأمثل مرغوب في صنع العجينة بوجود الخميرة (قارن 8.4.1.4.15). في البذور الناضجة يكون نشاط α-أميلاز في حده الأدنـــى، ويزداد هذا النشاط فجأة خلال الأنبات أو التذريع. بخلاف ما هو الوضع في القمح، فإن طور الهجوع في الشيلم غير واضح. ولكن في وجود ظروف حصاد غير مواتية (رطوبة، حرارة مرتفعتين) يحبذ دخول البذور في مرحلة إنبات غير ناضج أو ما يسمى بالتذريع (*sprouting*) وهي مرحلة غير مرئية، خارجياً وخلالها يرتفع نشاط α-أميلاز، مؤدياً إلى تدرك شديد في النشا خلال مرحلة الخبز، مما يؤدي إلى ظهور عيوب في الرغيف مذكورة في الفقرة 2.1.4.15.

عُزل نوعان من α-أميلاز، AI-α وAII-α، من نبات القمح باستخدام كروماتوغرافيا الأليفة مع الكروماتوغرافيا البؤرية، حيث ظهر هذان الإنزيمان بشكل سلاسل لأشكال متعددة عند فصلها بالرحلان الكهربائي على SDS-PAGE. يعتمد تركيز نوعي α-أميلاز على مرحلة النمو، فبعد الأزهرار، يظهر أولاً AI-α في الطبقات الخارجية للبذرة، ثم يتناقص مع تقدم النضج، في حين يوجد نشاط ضعيف لـــ AII-α يستمر حتـــى قبل الدخول في مرحلة الهجوع، ولكنه يزداد بشدة خلال الإنبات. يختلف نوعا الأميلاز في pH الأمثل، والكتلة الجزيئية، ونقطة التعادل الكهربائي (الجدول 19.15). AII-α أكثر مقاومة للحرارة.

يقع pH الأمثل لـــ α-أميلاز في الشيلم المنبت ضمن مجال مشابه لنوع AII-α للقمح. ولذلك تتثبط ألفا أميلاز جزئياً نتيجة تناقص pH في العجينة الحامضية (قارن 2.2.4.15). يوضح الجدول 19.15 خصائص β-أميلاز القمح.

الجدول 19.15: الأميلازات في القمح

الخصائص	α-أميلاز I	α-أميلاز II	β-أميلاز
pH الأفضل	5.75-3.6	5.7-5.5	6.2-5.4
الكتلة الجزيئية	37,000	[a] 21,000	[b] 64,200
نقطة التعادل الكهربائي	5.11-4.65	6.20-6.05	4.9-4.1

[a] كروماتوغرافيا هلامية

[b] تثفيل فائق

2.2.2.15 بروتينازات Proteinases

يوجد في القمح إنزيمات أندوببتيدزات حامضية، لها pH أمثل 4-5، وتوجد في الشيلم والشعير، وقد حددت ركيزتها النوعية. وهناك احتمال لا يزال مجال نقاش بأن بروتينازات القمح تتداخل في شطر روابط الغلوتين، مما يؤدي إلى التأثير في ليونة أو طراوة الغلوتين خلال الخبز.

3.2.2.15 ليبازات Lipases

توجد هذه الإنزيمات في تراكيز مختلفة في جميع الحبوب. وقد عزل من جنين القمح إنزيم كربوكسيل استرهيدروليباز، وهو إنزيم لا يعد من الليباز، ولكنه استراز (قارن 1.1.7.3). أن نشاط هذا الإنزيم في مرحلة الهجوع منخفض ولكنه يزداد بشدة مع الإنبات ويمكن كشفه بحساسية كبيرة باستعمال ركيزة ملونة مفلورة، مثل فلورسين ثنائي بوتيرات، وهذا ما يشكل أساس طريقة للكشف السريع عن التذريع في القمح والشيلم.

يوجد بالإضافة إلى الأستراز ليباز القمح الذي يتركز في النخالة. يلاحظ خلال تخزين الدقيق ارتفاع الحموض الدهنية الحرة الذي يعود إلى نشاط الليبازات خلال استقلاب الأحياء الدقيقة.

يحتوي الشوفان، مقارنة مع الحبوب الأخرى، مستويات معتدة من الليباز. ويبدأ نشاطها المرتفع بالظهور مع تمتك البذرة أو طحنها أو عصرها، ويتحرر حمض لينوليك من ليبيدات الأسيل الموجودة، وتتحول بعدها إلى هيدروكسي الحموض الدهنية بتأثير ليبوأوكسيجيناز وهيدروبيروكسيداز، مؤدياً ذلك إلى نكهات غير محببة، (الشكل 11.15). إلا أن هذه الإنزيمات جميعها تُعطل بالمعاملة الحرارية مما يؤدي إلى تجنب تدهور الجودة (قارن 2.2.2.3.15).

ويجب الأخذ بالحسبان عند استخلاص الليبيد النشاط العالي لفوسفوليباز D في الحبوب الناضجة، أن هذه الإنزيم يقوم بنقل ثمالة فوسفاتيديل من الفوسفوليبيد إلى الكحولات المستخدمة في الاستخلاص (1.2.1.7.3)، إلا أن هذا الإنزيم يعطل خلال الاستخلاص بالماء الغالي المشبع بالبوتانول. وجد في الحبوب المنبته فوسفوليباز قادر على حلمهة ثمالتين من الأسيل في جزيء الليستين (فوسفوليباز B)، وهو يؤثر في ثبات الرغوة في البيرة (9.7.1.20).

يُخفض فوسفوليباز B وD خلال إنتاج وخزن منتجات البيض محتوى الفوسفوليبد.

الجدول 20.15: محتوى الفايتات في دقيق القمح.

درجة الطحن	فايتات (ملغ/كغ)[a]
%70	53
%85	451
%92	759

[a] على أساس المواد الصلبة.

4.2.2.15 فايتاز phytase

تحوي الحبوب نحو 1% فايتات [ميواينوسيتول (6,5,4,3,2,1) سداسي فوسفات] التـــي تربط نحو 70% من الفوسفور الموجود في الحبوب، وبما أنه يوجد أساساً في طبقة الألورون، لذلك يعتمد محتوى الفايتات في الدقيق على مدى الطحن (الجدول 20.15). يتحلمه جزء منها على مراحل إلى ميو-اينوسيتول خلال صنع العجينة.

تنشأ إنزيمات الفايتاز من الحبوب (الجدول 21.15)، ويتم اصطناعها في الأحياء الدقيقة مثل الخميرة. ولذلك فإن عملية الخبز التـــي تستغرق ساعة تفكك 85-90% من الفايتات الموجودة في الخبز الأبيض المصنوع من دقيق فيه 1.2 غ فايتات في كغ. ونجد في الخبز المصنوع من دقيق كامل الشيلم (10 غ فايتات/كغ) أن تفكك الفايتات يصل إلى 25-35%، ولا يتفكك إلا

40-50% إذا استمرت عملية الخبز إلى 4 ساعات.

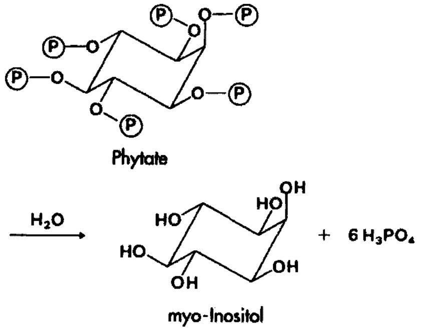
الجدول 21.15: نشاط الفايتاز وكمية الفايتات في الحبوب.

نوع الحبوب	نشاط الفايتاز[a]	محتوى الفايتات[b]
قمح	180	12.4
تريتيكال	650	12.9
شيلم	2800	11.8
شعير	350	11.9
شوفان	48	11.3
ذرة	9	9.2

[a] النشاط: وحدات/غ حبوب.

[b] المحتوى: ملغ/كغ حبوب.

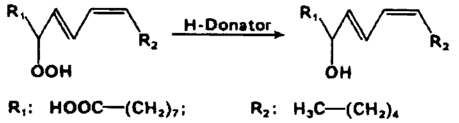
من المرغوب من وجهة نظرة التغذية والفيزيولوجيا حدوث حلمهة جزئية للفايتات إلى ميوأينوسيتول رباعي فوسفات أو إلى ثلاثي فوسفات. لأنه بالمقارنة بالفايتات فإن هذه المركبات التـــي تحوي فوسفاتاً أقل وهي الميواينوسيتول لا تشكل مركبات ثابتة مع الكاتيونات، مما يؤدي بالتالي إلى عدم إعاقة امتصاص أيونات الزنك والحديد والكالسيوم والمغنـــزيوم، وهي لا تزال تحمل الخصائص التغذوية الإيجابية للفايتات.



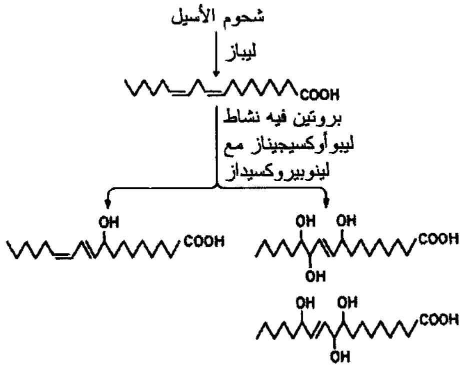
(1.15)

5.2.2.15 ليبوأوكسيجينازات Lipoxygenases

تحوي الحبوب ليبوأوكسيجينازات (قارن 2.2.7.3) تفضل أكسدة حمض لينولييك إلى حمض 9-هيدروبيروكسي، ما عدا الإنزيم الآتـــي من الشيلم، الذي يكوّن أساساً مصاوغاً هو 13-هيدروبيروكسيد. ولو أن الإنزيم الآتـــي من القمح ينتمي نوعياً إلى النوع المتفاعل LOX (قارن الجدول 33.3) ويقوم بالتعاون على أكسدة أشباه الكروتين بسرعة بطيئة، وهذا يؤدي إلى فقد اللون الأصفر في منتجات الباستا. وهذا هو السبب في تعطيل ليبوأوكسيجيناز القمح خلال إعداد منتجات الباستا (قارن 5.15).



(2.15)



الشكل 15.15: تشكل مركبات الطعم المر في الشوفان (قارن مع قيم عتبة التذوق في 1.4.2.7.3)

من غير الواضح مدى تداخل ليبوأوكسيجيناز الذاتية المنشأ في خبز دقيق القمح، ولكن إضافة ليبوأوكسيجيناز النشيطة الآتية من دقيق الصويا تعطي تحسناً لنوعية الدقيق (قارن 3.4:1.4.15).

كما يبين الشكل 11.15 يحوي الشوفان على ليبوأوكسيجيناز له فعالية ليبوبيروكسيديز، وهذه الفعّالية ترجع هيدروبيروكسيدات التـــي تشكلت أولاً، بوجود مركبات فينولية كمانحة للهيدروجين، إلى ما يقابلها من حموض هيدروكسي.

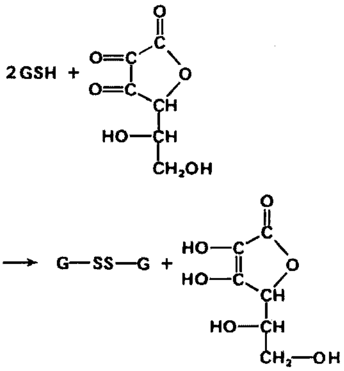
6.2.2.15 بيروكسيداز، كاتالاز Peroxidase, Catalase

ينتشر هذان الإنزيمان في الحبوب انتشاراً واسعاً. وتشير منحنيات pH النشاط الخاص بهذين الإنزيمين في القمح أن قيم pH العادية في العجينة حوالي 6.3، ولا يزال الكاتلاز يملك 40-50% والبيروكسيداز أقل من 10% من نشاطهما في pH الأمثل (بيروكسيداز pH = 4.5، كاتالاز pH = 7.5، ولذلك فمن غير المحتمل أن الروابط المتصالبة المؤكسدة في البنتوزانات (الشكل 19.15)، التـــي تُحفز بالبيروكسيداز، أن تلعب دوراً أساسياً في العجينة.

يقوم الإنزيمان، على اعتبارهما محفزات هيم، بتسريع الأكسدة اللاإنزيمية لحمض اسكوربيك إلى شكله منـــزوع الهيدروجين، وسوف يناقش دخول هذين الإنزيمين في أكسدة حمض اسكوربيك كمحسن للدقيق في الفقرة (1.4.1.4.15).

7.2.2.15 غلوتاثيون ديهايدروجيناز Glutathione Dehydrogenase

يقوم هذا الإنزيم بتحفيز أكسدة غلوتاثيون (GSH) بوجود حمض اسكوربيك منقوص الهيدروجين كمستقبل للهيدروجين.



(3.15)

نقي هذا الإنزيم من دقيق القمح ووجد أن نشاطه عالي (الجدول 22.15). هذا الإنزيم متخصص بإعطاء الهيدروجين

(الجدول 22.15) فلا يقوم إلا بأكسدة GSH فقط، ولا يؤكسد λ- غلوتاميل سيستئين إلا ببطء شديد، ولا يقوم بأكسدة سيستئينيل غلايسين أو سيستئين ، اللذين يوجدان في الدقيق (الجدول 24.15). أما التخصص النوعي لمستقبل الهيدروجين فليس واضحاً تماماً، لأن الأشكال الأربعة للمصاوغ الفراقي (الدياستيريوميرية) لحمض اسكوربيك تتحول إلى بعضها بسرعات مختلفة (الجدول 23.15). توافق نوعية الركازة الفعالية المختلفة للمصاوغ الفراقي لحمض ديهايدرواسكوربيك في تحسين الدقيق.

الجدول 22.15: نشاط غلوتاثيون ديهايدروجيناز (GSH – DH) في دقيق القمح.

طرز القمح	GSH-DH[a]
Kranich	17.3
Kolibri	13.2
Benno	15.4
Mephisto	16.1
Diplomat	13.2
Jubilar	16.1
Caribo	12.5

[a] نشاط مقاس في pH 6.5 (25°م)، ميكرومول من L-ثريو حمض اسكوربيك في الدقيقة في غ دقيق.

8.2.2.15 بولي فينول أوكسيدازات Polyhenoloxidases

توجد بولي فينول أوكسيدازات في الحبوب في الطبقات الخارجية للبذور. تعرف الإنزيمات الموجودة في القمح تلك التـي لها نشاط مع كريزول (قارن 2.3.3.2) باسم تايروزينازات وقد فصلت عن بولي فينول أوكسيدازات باستعمال الكروماتوغرافيا والرحلان الكهربائي الهلامي التحضيري.

تسبب بولي فينول أوكسيدازات الاسمرار في دقيق كامل الحبوب.

الجدول 23.15: نوعية ركيزة غلوتاثيون ديهايدروجيناز (GSH-DH) من القمح.

الركيزة	النشاط النسبـي (%)	ثوابت حركية	
		V_M (nkat/ml)	K_M(mmol/l)
H-العاطي			
Glutathione (GSH)	100	362[a]	1.8
Cysteine	0	0	n.a.
Cysteinyl glycine (Cys-Gly)	0	1.3[b]	n.a.
γ-Glutamyl cysteine (Glu-Cys)	n.a.	37[a]	5.5
H-المتلقي			
Dehydroascorbic acid (DHAsc)[d]			
L-*threo*	100	275[e]	0.14
L-*erythro*	67	n.a.	n.a.
D-*erythro*	60	305	1.2
D-*threo*	16	n.a.	n.a.

[a] تركيز L-ثريو-DHA: 0.5 مول/ل.

[b] جملة التفاعل: L-ثريو-DHA 0.5 ميلي مول/ل، Cys-Gly 34 ميلي مول/ل.

[c] جملة التفاعل: H-المتقبل 0.29 ملي مول/ل، GSH 0.5 ميلي مول/ل.

[d] بنيات مصاوغات حمض اسكوربيك في 1.4.1.4.15.

[e] تركيز GSH: 3 ملي ميول/ل.

a.n غير محلل.

الجدول 24.15: حدوث الثيول منخفض الوزن الجزيئي في دقيق القمح[a].

Thiol	التركيز (نانومول/غ دقيق)
Glutathione (GSH)	100
Glu-Cys	17
Cys-Gly	5
Cysteine	13

[a] الأصل DNS (الرماد 0.78)

9.2.2.15 اسكوربيك أسيد أوكسيداز Ascorbic Acid Oxidase

يوجد اسكوربيك أسيد أوكسيداز (AO) في دقيق القمح (الجدول 25.15)، ويقوم بأكسدة *threo*-L و*erythro*-D-حمض أسكوربيك بسرعات متقاربة. ووجد في مستخلصات الدقيق مادة تقوم بأكسدة *erythro*-L-حمض أسكوربيك في pH 10 وبسرعة عظمى، وإذا قارنا هذا النشاط مع النشاط الذي تبديه AO نجد أنه لا يتناقص بالحضن مع البروتييازات ولا يتثبط بإضافة مثبطات AO المعروفة من KCN وNaF. ولذلك فمن الواضح أن هذا النشاط يحفز الأكسدة اللإنزيمية لحمض اسكوربيك.

الجدول 25.15: نشاط حمض اسكوربيك اوكسيديز (AO) في دقيق القمح.

طراز القمح	AO[a]
Domino	60
Otane	40
Norseman	39
Amethyst	30
Sapphire	21
Brock	18

[a] النشاط مقاس في pH 6.2
(25°م): نانومول حمض ثريو
اسكوربيك في الدقيقة غ دقيق.

10.2.2.15 أرابينوكزيلان هيدروليازات Arabinoxylan Hydrolases

تم التحري في مستخلص مائي لدقيق القمح عن وجود أرابينوكزيلان هيدروليازات بوجود ركيزتين اصطناعيتين، هما بارا-نتروفينيل-β-D-كزيلوبيرانوزيد وبارا-تروفينيل-α-L-أرابينوفورانوزيد. يعطى حضن أرابينوكزيلان الذواب في الماء أرابينوز وكزايلوز كمنتجات رئيسية وينتج كزيلوبيوز وكزيلوترازوز كمنتجين ثانويين. وتدل النتائج على وجود نشاطات منخفضة للإنزيمات أرابينو فورانوزيدزات، وكزيلوزيدازات، واندو-كزيليناز في دقيق القمح.

3.2.15 مركبات النتروجين الأخرى Other Nitrogen Compounds

يحتوي القمح غلوتاثيون وسيستئين في حالة حرة كمركبات ثيول (CSH, GSH) وبشكل مؤكسد (CSSC, GSSG) وفي حالة ارتباط مع البروتين (CSSP, GSSP) (الجدول 26.15). يؤدي إرجاع GSSP وCSSP إلى تحرير GSH وCSH، أي مع ثنائي ثيوارثيريتول.

يوجد الغلوتاثيون دائماً في الجنين وطبقة الألورون، ولذلك يزداد تركيزه في الدقيق مع ارتفاع درجة الاستخلاص (الجدول 27.15).

خلال إنتاج العجين يتفاعل GSH بسرعة ويتعرض لتغير داخلي مكوناً رابطة ثنائية الكبريت مع بروتين القمح PSSP مكوناً رابطة ثنائية الكبريت.

$$GSH + PSSP \leftrightarrow PSSG + PSH \quad (4.15)$$

الجدول 26.15: الغلوتاتيون المرجع (GSH) والمؤكسد (GSSG) والمرتبط بالبروتين (PSSG) والكلي (GSS) والسيستئين (CSH) و CSS[a].

طراز القمح	الرماد (وزن %)	التركيز (نانومول/غ دقيق)					
		GSH	GSSG	PSSG	GSS	CSH	CSS
DNS	0.78	100	n.a.	n.a.	279	13	159
Maris Huntsman	0.68	81	n.a.	n.a.	232	9	145
Kanzler	0.62	35	n.a.	n.a.	180	8	118
Fresco[b]	n.a.	31	24	131	210	n.a.	n.a.
Norman[b]	n.a.	74	15	73	177	n.a.	n.a.
Mercia[b]	n.a.	74	27	102	230	n.a.	n.a.
Haven[b]	n.a.	18	20	89	147	n.a.	n.a.

[a] يتكون CSS من سيستئين حر، سيستئين والسيستين مرتبطين مع بروتينات القمح عبر جسور ثنائية الكبريت، وليس عبر روابط ببتيدية.

[b] درجة الطحن 64 – 68%.

n.a: غير محلل.

الجدول 27.15: تركيز الغلوتاثيون كتابع لدرجة الطحن

طرز القمح	الرماد (وزن/وزن %)	الغلوتاثيون[a]	
		GSH	الكلي[b]
CWRS[c]	0.54	16	172
	0.71	35	348
	1.44	60	575
DNS[c]	0.59	41	175
	0.78	110	345
	1.57	215	657
Maris	0.55	20	185
Huntsman	0.68	94	273
	1.73	210	435

[a] محسوبة كـ GSH في نانومول/غ وزن جاف.

[b] مجموع GSSP ،GSSG ،GSG.

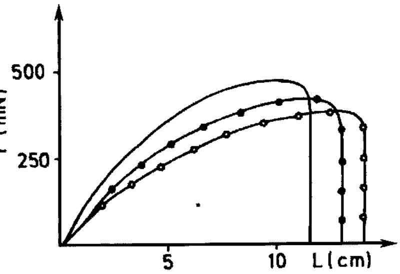
[c] الأصل: قمح ربيعي أحمر غربي كندي (CWRS)، قمح ربيعي شمالي غامق (DNS).

وهذا يعني انشطار بروتينات الغلوتين عالية الوزن الجزيئي مما يؤدي إلى تناقص لزوجة العجينة، وتدل القياسات الريولوجية لعجينة الدقيق/الماء في تأثير GSH (الشكل 16.15). فعندما يكون تركيز GSH في عينة الدقيق 124 نانومول/غ، فهو تركيز نسبياً مرتفع، تتناقص قوة العجينة حتى مع إضافة 100 نانومول/غ من GSH. وإن GSSG فعّال ولكن ليس بالفعالية التي يعطيها GSH (الشكل 16.15) لأنه أولاً يجب أن يرجع إلى GSH من قبل مجموعات SH الحرة في البروتينات (PSH في الصيغة 5.15)، قبل أن يتمكن من إزالة البلمرة عن تجمعات بروتينات الغلوتين كما توضحها الصيغة 4.15.

$$GSSG + PSH \leftrightarrows GSSP + GSH \quad (5.15)$$

إن السيستئين فعّال ريولوجيا وكذلك السيستين بعد أن يتم فيه تبادل الرابطة ثنائية الكبريت مع بروتينات PSH. ولتمييز الروابط ثنائية الكبريت في بروتينات الغلوتين، التي يتم انشطارها بتبادل ثنائي الكبريت GSH داخلي المنشأ، يعجن الدقيق مع إضافة $[^{35}S]$-GSH، وإن استعمال نشاط إشعاعي نوعي عال يسمح للمضاف أن يبقى منخفضاً مقارنة مع كمية GSH الموجودة أصلاً في الدقيق. تنشطر الروابط ثنائية الكبريت الموسومة بـ $[^{35}S]$- GSH بـ GSH داخلي المنشأ وفق التفاعل

الوارد في الصيغة 4.15. وقد وجد أن GSH يتفاعل بصورة شديدة النوعية عند تحضير العجينة لأن الجسور ثنائية الكبريت الموجودة بين الجزيئات، المتلازمة مع C^{b}* وC^{x} في LMW (الشكل 10.15)، تنخفض بمعدل 47% في كل حالة. ونجد في المقابل أن الروابط ثنائية الكبريت داخل الجزيئات نادراً ما تهاجم. وحيث أن انشطار واحد للروابط ثنائية الكبريت بين الجزيئات يستطيع أن يضعف الغلوتين والعجين، يصبح التأثير الريولوجي لـ GSH مفهوماً. وفي الحقيقة فإن الخاصية النوعية لمركب GSH ملفته للانتباه لأنه يوجد في غرام دقيق 50-100 نانومول GSH مقابل نحو 9000 نانومول/غ من PSSP، ومنها فقط 10% روابط ثنائية الكبريت في ما بين الجزيئات.



الشكل 16.15: تأثير الغلوتاثيون المرجع (GSH) والمؤكسد (GSSG) على الخصائص الريولوجية لعجينة القمح. (بحسب *Hahn* و*Grosch*، 1998). اختبارات الشد جرت على عجينة مصنوعة من 10 غ من دقيق DNS (0.76% رماد، 15.5% بروتين، 124 نانومول/غ GSH) ماء، 2% NaCl، مع الإضافات الآتية (نانومول/كغ دقيق) GSH (100؛ o–o)، GSSG (50، •–•)، شاهد بدون إضافات (—)، F: قوة، L: المسافة.

4.2.15 الكربوهيدرات Carbohydrates

1.4.2.15 النشا Starch

يوجد النشا، المادة الرئيسية الكربوهيدراتية المخزونة في الحبوب، فقط في خلايا الاندوسبرم (السويداء). إن حجم وشكل حبيبات النشا هي صفة نوعية في أنواع الحبوب. وإن جزيئات عديد السكاريد في حبيبات النشا منظمة شعاعياً، ويمكن ان يلاحظ بسبب وجود تناوب طبقات غير متبلورة (أكثرها اميلوز) وطبقات شبه متبلورة (اميلوبكتين) اختلاف في قرائن الانكسار أثناء الفحص تحت المجهر.

تنتفخ حبيبات النشا عند تسخينها في معلق مائي، حيث تفقد شكلها مع نهاية عملية الانتفاخ، أي تتحول إلى هلام. أن حدوث هذه التحولات ضمن مجال محدد من درجات الحرارة، مع مقدار الانتفاخ في درجة حرارة معينة هي صفات مميزة (قارن 1.14.4.4.4)، ويمكن أن تستعمل لتمييز مصدر النشا. يمتص النشا نحو 45% ماء في عملية الخبز.

تتكون أنواع النشا في الحبوب من نحو 25% أميلوز و75% أميلوبكتين (قارن الجدول 20.4). وتعطى الصيغ 3.14.4.4.4 و4.14.4.4.4 الصيغ البنيوية لعديدات السكر هذه. تحوي حبيبات النشا في بعض الطرز المزروعة مثل الذرة الشمعية على الأميلوبكتين فقط، في حين أن بعض الطرز الأخرى غنية بالأميلوز (قارن الجدول 20.4). ينتفخ نشا الذرة الشمعية كثيراً عند التسخين، ولا نلاحظ إلا انتفاخاً قليلاً مع الأميلوز (قارن الجدول 20.4 والشكل 31.4).

تحوي حبيبات النشا من ضمن المكونات غير المتجانسة على الشحوم (الجدول 28.3) والبروتين (نحو 0.5%)، وتشمل الشحوم ضمن لوالب الأميلوز، وفي نشا القمح يتكون معظمها من ليزوليسيتين (الجدول 28.15)، وتستخلص من النشا المهلم جزئياً باستعمال ماء ساخن مشبع بالبوتانول، وخلال الاستخلاص يستبدل الشحم الموجود في لولب الأميلوز بالبوتانول.

تقوم معقدات الشحوم ضمن حبيبات النشا بتأخير الانتفاخ وترتفع حرارة تهلمها، مما يؤثر في سلوك الحبوب عند الخبز وفي خواص منتجات الخبز.

الجدول 28.15: الشحوم الموجودة في نشا مختلف أنواع الحبوب

	قمح	ذرة[a]	ذرة أميلو[a]	ذرة شمعية[a]
	(% or mg/100 g)[b]			
شحوم غير قطبية	6%	60%	73%	88%
Sterol esters	2	3	9	7
Triacylglycerols	15	5	16	12
Diacylglycerols	7	3	16	6
Monoacylglycerols	8	12	13	5
Free fatty acids	27	380	650	105
شحوم سكرية	5%	1%	5%	6%
Sterol glycosides	3	7	13 }	3
Monogalactosyldiacylglycerols	4			1
Monogalactosylmonoacylglycerols	10		18 }	
Digalactosyldiacylglycerols	11			2
Digalactosylmonoglycerols	24		17	3
فوسفوليبيدات	89%	39%	22%	6%
Lyso-phosphatidyl ethanolamines	104	17 .	16	1
Lyso-phosphatidyl glycerols	23	6	7	trace
Lyso-phosphatidyl cholines	783	226	183	8
Lyso-phosphatidyl serines	26	8	6	trace
Lyso-phosphatidyl inositols				
الشحوم الكلية	1,047	667	964	153

[a] تبلغ كمية الأميلوز في النشا (23% في (الذرة)، 70% (ذرة أميلوز)، 5% (طرز الذرة الشمعية).

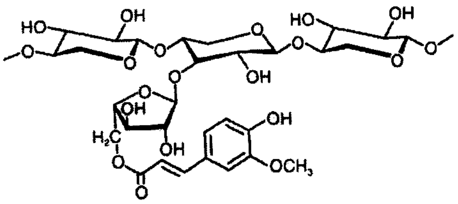
[b] عُبِّر عن أصناف الشحوم كنسبة مئوية من الشحوم الكلية الموجودة في النشا، وعبر المركبات الفردية في الشحوم على أساس ملغ/100غ نشا جاف.

2.4.2.15 عديدات السكريد غير النشا Polysaccharides Other than Starch

تحوي الحبوب عديدات سكريد أخرى غير النشا، ولكن كميتها في خلايا الاندوسبروم أقل بكثير من كمية النشا (قارن 29.15)، ومنها بنتوزانات، سيللوز، β-غلوكانات، غلوكوفراكتانات، وعديدات السكريد السابقة مكونات لجدر الخلية، وأكثر وفرة في الأجزاء الخارجية منها في الأجزاء الداخلية في البذرة، ولذلك يزداد وجودها في الدقيق مع ارتفاع درجة النعومة (قارن الشيلم كمثال في الجدول 36.15). تسمى عديدات السكر ما عدا النشا واللغنين من وجهة نظر تغذوية وفيزيولوجية، سواء أكانت ذوابة أم لا، باسم ألياف النظام الغذائي. إن أهم مصدر للألياف هي الحبوب والبقول، لأن محتوى الفاكهة والخضار منها قليل.

1.2.4.2.15 بنتوزانات Pentosans

يختلف محتوى الحبوب من البنتوزان، ولكن دقيق الشيلم استثنائياً غنـــي (6-8%) مقارنة مع دقيق القمح (1.5-2.5%)، وجزء من البنتوزانات في القمح (25-33%) وفي الشيلم (15-25%) ذواب في الماء.



الشكل 17.15: جزء من بنية أرابينوكزيلان ذواب في الماء من القمح.يوجد في الكزيلان وحدات كزيلوز متصلة مع بعضها بالرابطة -β-(4 → 1)، ومتصلة بدورها بالموقع 3 في O-5-ترانس- فيروليل-α-L-أرابينوفركتوزان.

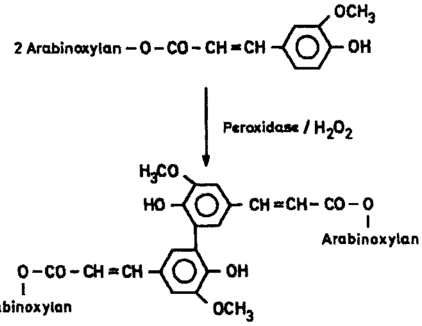
تقدر البنتوزانات على امتصاص 15-20 مرة ماء، وهي في هذه الصفة لا تشبه بروتينات الحبوب الذوابة في الماء، وقادرة

على تشكيل محاليل عالية اللزوجة. ويتكون هذا الجزء الذواب من جزئ رئيسي (85%) هو جزيء خطي من أرابينوكزيلان ومن جزيء ذواب جداً من ببتيد أرابينوغالاكتان شديد التشعب. تعد السلسلة المكونة من وحدات D-كزيلوبيرانوز بنية نموذجية لجزيء أرابينوكزيلان (Ws-AX)، القابل للاستخلاص بالماء. وترتبط في هذه السلسلة مجموعات OH في الموقع 2 و3 برابطة غلايكوزيدية مع L-أرابينوفراكتونوز (أي في الموقع 3 في الشكل 17.15). وعندما تنشطر ثمالات الأرابينوز بالحلمهة الحمضية الخفيفة أو بالمعالجة α-L-أرابينو فورانوزيداز تعطي كزيلان غير ذواب في الماء. ولو أن جزءاً من أرابينوكزيلان غير ذواب في الماء (Wi-AX) نتيجة الروابط المتصالبة للسلاسل يمكن أن يتحول إلى ذواب في الماء بالحلمهة القلوية أو الإنزيمية. يتكون العمود الفقري لببتيد أرابينو غالاكتان من وحدات غالاكتوبيرانوز متصلة بالرابط $\beta(1 \rightarrow 3)$ والرابطة $\beta(1 \rightarrow 6)$. وهو α غليكوزيد مربوط ويحتوي إضافة على ثمالات أرابينوفورانوز ويتحقق الارتباط مع الببتيد عبر 4-ترانس هيدروكسي برولين. تقوم السلسلة Ws-AX بربط 25% من الماء في العجينة، وتؤدي إلى زيادة اللزوجة وبالتالي إلى ثبات فقاعات الغاز. وعلى العكس فإن فعل السلسلة Wi-Ax يعد غير مرغوب فيه، لتشكيله حاجزاً فيزيائياً ضد الغلوتين ويقلقل فقاعات الغاز.

الجدول 29.15: توزيع الكربوهيدرات في القمح (%)

	اندوسبرم	جنين	نخالة
بنتوزانات وهيميسللولوزات	2.4	15.3	43.1
سللوز	0.3	16.8	35.2
نشا	95.8	31.5	14.1
سكريات	1.5	36.4	7.6

وفقاً لما سبق تتأثر نتائج الخبز إيجابياً بإنزيمات أندوكزيلانازات، التـي تفضل حلمهة Wi-AX. وبما أن المثبط موجود في القمح، وهو يقوم بتثبيط نشاط إنزيمات كزيلانازات المضافة إلى الدقيق، وتجري المحاولات بمساعدة الهندسة الجزيئية لإنتاج إنزيمات ميكروبية لا تتفاعل مع هذه المثبطات.



الشكل 18.15: الروابط المتصالبة المؤكسدة في بنتوزانات الحبوب.

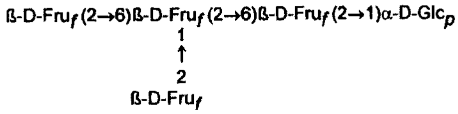
عندما يوضع الجزء غير ذواب من بنتوزانات الشيلم في الماء ينتفخ بشدة. وهذا الجزء مسؤول عن الخواص الريولوجية للعجين وسلوك الشيلم خلال الخبز وزيادة عصيرية اللب ومضغ المنتجات الخبيزية. وتعد نسبة 1:16 وزن نشا إلى البنتوزان في دقيق الشيلم مناسبة تماماً. يتحول محلول البنتوزان إلى هلام عندما يعالج بفوق أكسيد الهيدروجين مع بيروكسيداز، وهذا راجع إلى وجود مستويات منخفضة من حمض فيروليك (نحو 0.2%)، وتحدث أكسدة الفينول إنزيمياً مسببة البلمرة. وتؤدي النتائج السابقة إلى بناء شبكة مسؤولة مع أرابينوفورانوز متشعب، الموجود بمستويات منخفضة، عن عدم الذوبانية لمعظم أنواع بنتوزانات.

2.2.4.2.15 β-غلوكان β-Glucan

يختلف مستوى وجود β-غلوكان في الحبوب، فهو في الشعير 3-7%، الشوفان 3.5-4.9%، ولا يوجد في بذور القمح والشيلم إلا بنسبة 0.5-2%. وهذه المركبات عديد سكريد خطية، مكونة من وحدات D-غلوكوبيرانوز منضمة مع بعضها بالروابط β-1,3 وβ-1,4. ويطلق أيضاً اسم ليشيمين (Lichemins) على عديدات السكريد من نمط β-غلوكان. يذوب في الدرجة 38°م 38-69% من β-غلوكان الموجود في الشعير خلال ساعتين، ويذوب 65-90% من β-غلوكان الموجود في الشوفان. تتصف جزئيات β-غلوكان بأنها مواد لزجة مخاطية، تكسب اللزوجة للمحاليل المائية، وتعيق في إنتاج البيرة ترشيح النقيع (wort).

3.2.4.2.15 غلوكوفركتانات Glucofructans

يحوي دقيق القمح جزئياً قليل سكريد، غير مرجع، ذواباً في الماء بنسبة 1%، ويصل وزنه الجزيئي حتـــى 2 Kdal، ومكوناً من وحدات D-غلوكوز مع D-فركتوز، ولذلك يسمى غلوكوفركتان، وهو مكون دائم في القمح القاسي، ويحتمل أنه له البنية الآتية.



(6.15)

3.4.2.15 السكريات Sugars

يوجد في القمح والحبوب الأخرى، وبتراكز منخفضة نسبياً أحادي، وثنائي وثلاثي سكريد بالإضافة إلى نواتج ذات وزن جزيئي منخفض آتية من تدرك النشا (الجدول 30.15)، يزداد تركيزها مع تدرك النشا خلال عمل العجين، وأحاديات وثنائيات وثلاثيات السكريد هامة في رفع العجين بوجود الخميرة (1.6.1.4.15).

الجدول 30.15: أحادي وأوليغوسكريدات في دقيق القمح

المركب	(%)
Raffinose	0.05–0.17
Glucodifructose	0.20–0.30
Maltose	0.05–0.10
Saccharose	0.10–0.40
Glucose	0.01–0.09
Fructose	0.02–0.08
Oligosaccharides[a]	1.2–1.3

[a] الجزء الذواب في 80% ايتانول.

5.2.15 الشحوم Lipids

تحوي بذور الحبوب مستويات منخفضة من الشحوم، ورغم ذلك تختلف فيما بين الحبوب (قارن الجدول 6.15)، وتحتوي خلايا إندوسبرم الشوفان مستوى أعلى (6-8%) مما في القمح (1.6%)، وهذا ينعكس في كون المحتوى الإجمالي للشحوم في الشوفان هو أعلى مما هو عليه في القمح والحبوب الأخرى.

تتجمع الشحوم في الجنين، الذي يستخدم كمصدر لإنتاج الزيت، كما في الذرة الصفراء والقمح (قارن 4.2.2.3.14). تخزن الشحوم وبكمية محدودة في طبقة الألورون. يلاحظ أن شحوم الحبوب لا تختلف كثيراً في تركيبها من الحموض الدهنية (الجدول 31.15)، حيث يسودها دائماً حمض لينولييك. أعطيت شحوم القمح اهتماماً شديداً لأنها تؤثر بشدة في جودة الخبز،

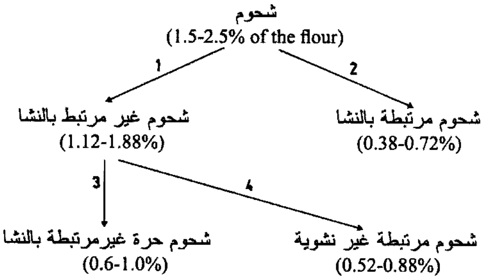
ولهذا السبب درست بإمعان.

الجدول 31.15: متوسط تركيب الحمض الدهنـــي لأسيل شحوم الحبوب (وزن %).

	14:0	16:0	16:1	18:0	18:1	18:2	18:3
القمح		20	1.5	1.5	14	55	4
الشيلم		18	<3	1	25	46	4
الذرة		17.7		1.2	29.9	50.0	1.2
الشوفان	0.6	18.9		1.6	36.4	40.5	1.9
الشعير	2	22	<1	<2	11	57	5
الدخن		14.3	1.0	2.1	31.0	49.0	2.7
الأرز	1	<28	6	2	35	39	3

تزن بذرة القمح 30-42 ملغ وتحوي 0.92-1.24 ميكروغرام شحوم، حيث نجد أن الجنين وخلايا طبقة الألورون غنية بثلاثيات الغليسيريد على هيئة أجسام كروية، في حين تسود الفوسفوليبيدات وغلايكوليبيدات في الأندوسبرم.

يحتوي دقيق القمح 1.5-2.5% شحوم، اعتماداً على معدل الاستخلاص القمح، وجزء من شحومه تسمى شحوماً غير مرتبطة بالنشا، وهو جزء يستخلص بالمذيبات القطبية، مثل الماء المشبع بالبوتانول، في درجة حرارة الغرفة، وتقدر كميته بنحو 75% من المجموع الكلي للشحوم في الدقيق (الشكل 19.15). والباقي من الشحوم (25%) مرتبطة بالنشا (قارن 1.4.2.15).



الشكل 19.15: التمييز بين شحوم دقيق القمح من خلال ذوبانيتها. 1. استخلاص الدقيق بالبوتانول المشبع بالماء (WSB) في درجة حرارة الغرفة، 2. الاستخلاص بـــ WSB في درجة حرارة 90-100°م، 3. الاستخلاص بتأثير البترول مع WSB.

يختلف الشحم غير المرتبط بالنشاء عن الشحم المرتبط بالنشا، في القمح، في تركيبهما (قارن الجدول 28.15 والجدول 32.15). في الشحم غير المرتبط بالنشا المكون الرئيسي ثلاثيات غليسيريد مع ثنائي غالاكتوزيل ثنائي أسيل غليسيريد، في حين أن المكونات الرئيسية في الشحم المرتبط بالنشا ليزو فوسفاتيد، وفيه تشغل ثمالة الأسيل الموقع 1. يشاهد أن تناقص في كمية الأميلوز تترافق مع تناقص في محتوى الشحوم (الجدول 28.15). أن نسب الشحوم غير المرتبطة بالنشا تعتمد على درجة استخلاص الدقيق، ويؤدي رفع درجة الاستخلاص إلى زيادة محتوى ثلاثيات الغليسيريد، لزيادة انتقال الجنين إلى الدقيق.

تتأثر الخواص الريولوجية للعجين بالشحوم غير المرتبطة بالنشا، وعند استخلاصها بمذيبات مختلفة القطبية تفصل إلى شحوم حرة وشحوم مرتبطة. يحوي جزء الشحم الحر 90% من الشحوم اللا قطبية الكلية وعلى 20% من الشحوم القطبية الكلية الموجودة في الجدول 32.15. عند عجن الدقيق لتحويله إلى عجينة يرتبط كامل الشحوم السكرية إلى الغلوتين، بينما يرتبط 70-80% من الشحوم الأخرى. أما مقدار ارتباط ثلاثيات الغليسيريد فيعتمد على طريقة التداول مع العجينة، حيث تؤدي التهوية لزيادة الأكسجين، وبخاصة إضافة ليبو أكسيجيناز (3.4.1.4.15) إلى زيادة الشحوم الحرة.

عند انتقال الدقيق إلى عجين يزداد ارتباط الشحوم، ويمكن قياس ذلك عبر تناقص قابليتها على الاستخلاص، ويُشرح هذا بالفرضيات الآتية. توجد الشحوم المتعادلة في الدقيق على هيئة أجسام كروية، غلافها مكون جزئياً من فوسفوليبيدات، وتستخلص بالمذيبات غير القطبية. في حين نجد أن الفوسفوليبيدات الأخرى وجميع الشحوم السكرية لا تستخلص إلا جزئياً

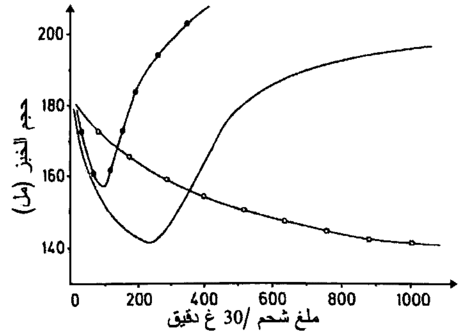
لأنها تشكل أطواراً سداسية الوجوه مقلوبة (2.2.15.8). وخلال تشكيل العجينة تؤدي إضافة الماء إلى تحويل سداسي الوجوه المنقلب إلى طور صفائحي، الذي يقوم بتثبيت المستحلب الميكروي للشحوم المتعادلة، بعدها تغلق حويصلات المستحلب الميكروئية بشبكة بروتين الغلوتين، مما يؤدي إلى صعوبة في استخلاص الشحوم. فإذا بُعثرت العجينة في الماء تظهر الشحوم في الطور المائي وتفصل بالطرد المركزي الفائق عندما يتم هدم إطار بروتين الغلوتين بالإرجاع بمادة ثنائي ثيوتريتول.

الجدول 32.15: الشحوم اللا نشوية في دقيق القمح

	mg/100g[a]
شحوم غير قطبية (59%)	
Sterol lipids	43
Triacylglycerols (TG)	909
Diacylglycerols (DG)	67
Monoacylglycerols (MG)	53
Free fatty acids (FFA)	64
شحوم سكرية (26%)	
Sterol glycosides	18
Monogalactosyldiacylglycerols (MGDG)	115
Monogalactosylmonoacylglycerols (MGMG)	17
Digalactosyldiacylglycerols (DGDG)	322
Digalactosylmonoacylglycerols (DGMG)	52
[3p] *فوسفوليبيدات* (15%)	
N-Acyl-phosphatidyl ethanolamines	95
N-Acyl-lyso-phosphatidyl ethanolamines	33
Phosphatidyl ethanolamines	
Phosphatidyl glycerols	19
Phosphatidyl cholines	96
Phosphatidyl serines	
Phosphatidyl inositols	9
Lyso-phosphatidyl glycerols	5
Lyso-phosphatidyl cholines	29

[a] على أساس المادة الجافة.

وتشرح الفرضية الثانية تناقص المقدرة على استخلاص الشحوم الحرة بالارتباط الانتقائي، أي ارتباط غلايكوليبيد إلى النشا والغلوتين، ولكنها لم تؤكد.



الشكل 20.15: تأثير الشحوم اللانشوية الحرة على جودة خبز دقيق القمح المسحوب الدهن —— الشحوم الكلية –o–o– شحوم لا قطبية، –•–•– شحوم قطبية. (بحسب *Morrison*، 1976)

تؤثر إيجابياً الشحوم القطبية في سعة احتجاز العجينة للغاز وفي حجم المخبوزات (الشكل 20.15). ويفترض حدوث تأثيرين في شرحها. تتركز الشحوم القطبية في الطبقة المحيطية (غاز/سائل) وتثبت فقاعات الغاز بمنعها من الالتحام. يضاف إلى ذلك أن الحويصلات الشحمية تغلق الثغور التـــي تشكلت من غلاف بروتينـــي أثناء العجين. وفي المقابل تقوم الشحوم غير القطبية بتأثير عام سلبـــي على المخبوزات في معظم أصناف القمح (الشكل 20.15).

تنتمي أشباه الكروتين والتوكوفيرولات إلى المكونات الصغرى لجزء شحوم الحبوب. يبلغ تركيز أشباه الكروتين الوسطي في دقيق القمح 5.7 ملغ/كغ. في حين يصل تركيزها في القمح القاسي، التـــي تبدي تلوناً أصفر أشد إلى 7.3 ملغ/كغ دقيق.

توجد أشباه الكروتين الرئيسي اللوتين (قارن 2.1.4.8.3) بصورة حرة أو مؤسترة (أما أحادي أو ثنائي الأستر) مع الحموض الدهنية الموجودة في الجدول 31.15. وتوجد أصباغ أشباه الكروتين الآتية: β-كروتين، β-أبو-كروتينال، كريبتوكسنتان، زياكزنتين، أنثراكسانتين (للبنيات انظر 1.4.8.3). يعتمد محتوى أشباه الكروتين في الذرة الصفراء على الصنف، وتركيزها بين 0.6-56.0 ملغ/كغ، والمركبين الرئيسيين لوتين، زياكسانتين.

يبين تركيب التوكوفيرولات في القمح (الجدول 33.15) أن نسبة شحوم الجنين والألورون في الشحوم غير النشوية يمكن تحديدها باستعمال واصمات β-T. وβ-T-3. وتقدر كميتها 25%، ولكنها تختلف بشدة حسب عملية الطحن ودرجة الاستخلاص.

الجدول 33.15: محتوى التوكوفيرولات في أجزاء من حبة القمح.

جزء الحبة	توكوفيرولات في ملغ/كغ			
	α-T	β-T	α-T-3	β-T-3
الجنين	256	114	n.d	n.d
طبقة الالورون	0.5	n.d	10	69
السويداء	0.07	0.10	0.45	13.5

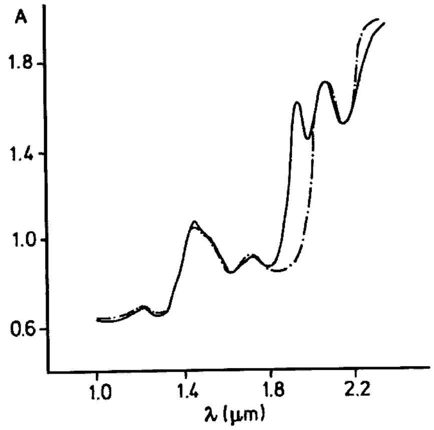
n.d لم يتم تحليله.

3.15 طحن الحبوب Cereals-Milling

1.3.15 القمح والشيلم Wheat and Rye

تتطلب مراقبة الجودة للمواد الأولية ومنتجات الطحن تعيين الماء، البروتين، والمعادن. وإن حزم الامتصاص العائدة للأغذية في منطقة قرب تحت الحمراء (0.8-2.6 ميكرومتر) مناسبة للتحليل الأساسي السريع (الماء، البروتين، دهن، سكريات... الخ).

يظهر في منطقة NR اهتزازات التكافؤ للروابط CH، OH، NH، ولذلك تعطي الأغذية أعداداً كبيرة من قمم الامتصاص التـــي تقابل مكونات محددة، وذات شدات تتناسب مع كميات المكونات. يعطي الشكل 21.15 مثالاً عن امتصاص القمح في منطقة NIR. فالعينة التـــي تحوي ماء تمتص في الموجه 1.94 ميكرومتر، وبعد طرح امتصاص القمح الجاف وإجراء تعيير يمكن تحديد كمية الماء. ويوضح الجدول 21.15. المكونات الأخرى التـــي يمكن تعيينها في الأغذية باستعمال مطيافية قرب تحت الحمراء (NIR). لوحظ منذ بداية تطوير طرق لتعيين هذه المواد الغذائية أن قياسات IR بالانعكاس سهل أجراؤها فنياً ولذلك أعطيت الاهتمام الكافي. ولوحظ أنه للحصول على نتائج مكررة يجب تثبيت مصدري الخطأ وهما نعومة العينات وسطحها. وسمحت التحسينات التقانية بتعريض الأغذية، مثل بذور الحبوب للأشعة ضمن مجال 0.8-1.1 ميكرومتر. وبالتالي أمكن تعيين محتوى الماء والبروتين في العينات غير المطحونة بقياس نفوذيتها. تستعمل القياسات في منطقة قرب IR في تكنولوجيا الأغذية كثيراً من أجل تقدير سريع لجودة المواد الخام (الجدول 34.15).



الشكل21.15: امتصاص القمح المطحون في منطقة قرب تحت الحمراء NIR العينة الجافة (-.-.-) ومع 9 %w/w ماء (——).

الجدول 34.15: أمثلة من التحليل الكمي للأغذية بمطيافية قرب تحت الحمراء (NIR).

المكون	الغذاء
ماء	اللحوم، الحبوب، التحكم بعمليات تجفيف الثمار والخضار، شوكولا، قهوة
بروتين	لحوم، حبوب، حليب ومنتجاته
دهن	لحوم، حبوب، الحليب ومنتجاته، بذور زيتيه
معادن	حبوب، لحوم
نشا	حبوب
بنتوزان	قمح
β-غلوكان	شعير
ليزين	قمح، شعير

1.1.3.15 التخزين Storage

تخزن الحبوب بدون أن تفقد جودتها لمدة 2-3 سنة، على أن يتم خفض رطوبة البذور من 20-24% بعد الدَرْس، إلى 14% كحد أعلى. لأن الرطوبة المتدنية تمنع الفساد الميكروبـــي، وبخاصة المتكون من الأحياء المكونة للذيفانات الفطرية، وهي تخفض تنفس البذور، أي استقلابها.

يزال الماء من الحبوب ببطء بمجففات من النوع المتموج (ripple) بوجود تيار من الهواء الساخن أو الغاز المشتعل بالدرجة 60-80°م، بمعدل 4% في كل مرور للمواد، وذلك لتجنب ضرر البذور بحدوث تجعد غير متحكم به. ويمكن خزن الحبوب ذات الرطوبة العالية لفترات قصيرة في البرودة بدون حدوث تدهور في الجودة. تتعرض الحبوب المخزونة إلى التدخين لمكافحة الآفات، ويستخدم لهذا الغرض ألومنيوم ومغنـــزيوم فوسفيد، حيث يتفككان في الدرجة 20°م ورطوبة نسبيه 75% إلى غاز PH_3. ويمكن استخدام HCN وأكسيد الايتلين في التدخين.

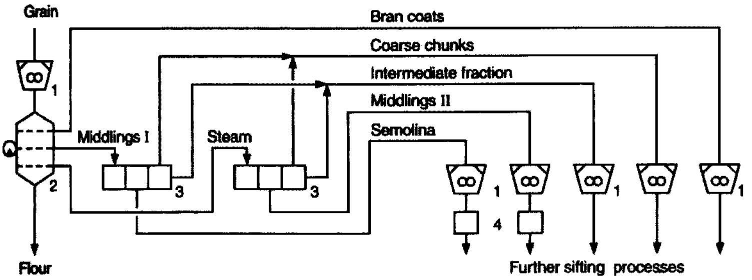
إن القمح والشيلم مناسبان لإنتاج منتجات المخابز وبخاصة الخبز ولذلك يسميان حبوب الخبز. تستخدم الحبوب الأخرى كإضافات لإنتاج منتجات المخابز، وتستعمل رئيسياً في منتجات أخرى مثل العصيدة (porridge) أو الفطيرة المحلاة (pancakes).

2.1.3.15 الطحن Milling

إن الهدف من الطحن هو الحصول على دقيق تسود فيه مكونات خلايا الأندوسيرم، ويزال من الدقيق بعملية الطحن الجزء الخارجي من البذرة ومنها الجنين وطبقة الألورون (قارن الشكل 2.15). وليس من السهل تحقيق وإنجاز المتطلبات السابقة لأن وجود الثلم في البذرة مع حجوم غير متساوية من خلايا طبقة الألورون في الحبوب كل ذلك لا يسهل إزالة القشرة. ولهذا يجب كسر البذرة بحرص، ثم فصل الدقائق وفق الحجم، وبعدها يمكن إجراء مزيد من التفتيت.

ويتم في الخطوة الأولية من عملية الطحن تنظيف الحب من الشوائب مثل بذور الأعشاب البرية، القش، دقائق التراب، الحبات المتفسخة والفاسدة، الغبار... الخ. وتعتمد خطوة التنظيف على حجم بذرة الحبوب وعلى كثافتها النوعية، ونادراً ما تغسل بالماء، لأنه يعزز نمو الأحياء الدقيقة.

الخطوة الثانية في الطحن هي ترطيب الحب أو نقعها في الماء لمدة 3-24 ساعة، لأن رفع الرطوبة إلى 15-17% يسهل فصل خلايا النشوية في الأندوسرم عن الجنين والقشرة. وقد يستعاض عن الأجراء السابق بتكيف القمح في درجة حرارة عالية تصل حتى 65°م، وهو إجراء أسرع من النقع وله تأثير إيجابي على جودة الخبيز. ثم يجري تفتيت البذور على خطوات، تمر في كل خطوة على اسطوانات تقوم بخفض حجم الجسيمات بتطبيق قوى ضغط وقص، على أن يتبعها فصل الدقيق وفق حجم دقائقه باستعمال مناخل مستوية (الشكل 22.15). وعادة تتلاءم اسطوانات الطحن مع متطلبات الناتج، بدءاً من حجمها، نوع أخاديد السطح، سرعة الدوران، المسافة الموجودة بين اسطوانتين تدوران في اتجاهين متعاكسين في سرعة متماثلة، وكل ما سبق يمكن اختياره وانتقاؤه وتعديله. يختلف طحن القمح عن طحن الشيلم لاختلاف بنية البذور فيهما، فبذرة القمح هشة وقصيمة، بينما بذور الشيلم صمغية أو دبقة، ولذلك فإن الشيلم أقل ملاءمة لطحن جريش خشن من القمح، بينما طحن القمح عملية يمكن تعديلها بصورة ينتج أولاً مخاليط القمح (grist) يتبعه الدقيق.



الشكل 22.15: طحن الحبوب، (1. اسطوانة الطحن، 2. مناخل، 3. و4. منقيات).

ينـــزع جنين بذرة الشيلم مباشرة، خلال مرحلة التنظيف لاتصاله المقلقل في حين نجد أن جنين القمح لا يُزال إلا بالمناخل. كما تُزال القشرة وجزء من طبقة الألورون على هيئة نخالة.

يتضرر جزء (5-8%) من حبيبات النشا ميكانيكياً خلال عملية الطحن، ويعتمد مدى هذا الضرر على نوع وشدة عملية الطحن وعلى قساوة البذرة، فكلما زادت قساوة البذرة حصل ضرر أكبر. مع زيادة الضرر، فهما مهمان لعملية الخبز ومرغوبان إلى حد معين، وبما أن سرعة امتصاص الماء خلال عملية العجن وتدرك النشا أنزيمياً يزدادان مع زيادة الضرر، ولقياس مقدار الضرر الحاصل يتم تعيين الأميلوز المستخلص بمحلول كبريتات الصوديوم. تعين كبديل عن هذه الطريقة كمية النشا المتدركة بدون تهليم، أي بالدرجة 30°م، بوساطة β-أميلاز. ويمكن تقدير كمية النشا المتضرر المتوقع حدوثها خلال عملية الطحن بتعيين قساوة البذرة، أي باستخدام مطيافية الانعكاس للأشعة قرب تحت الحمراء NIR (قارن الجدول 34.15).

3.1.3.15 نواتج الطحن Milling Products

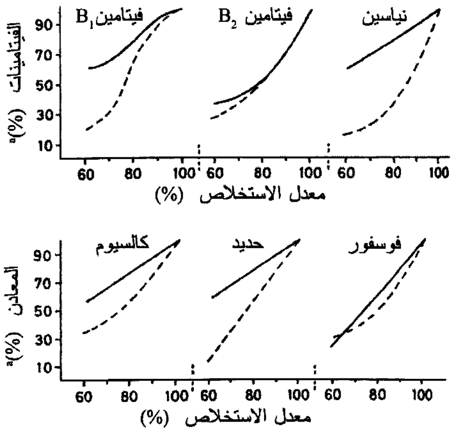
يقوم الطحان بتمييز النواتج النهائية لعملية الطحن على أساس حجم الجسيمات أو قطرها، أي إذا كان قطرها أكبر من 500 ميكرومتر فهي لجريش grist القمح، وما بين 200-500 µm للسميد semolina أو سميد ناعم farina الآتـــي من قمح الخبز، 120 µm-200 لجسيمات الاندوسيرم الخشنة (*dunst*)، دقيق خشن 14-120 µm الدقيق flour. وعادة ما نشعر بجسيمات الدقيق الكبير عند وضعها بين إصبعين (*دقيق القبض*)، وبعكس الدقيق الناعم الدقيق الذي يتراوح متوسط جسيماته 40-50 µm.

يؤدي اختلاف طحن الدقيق عن بعضه إلى اختلاف واضح في جودة الخبز. بالإضافة إلى اختلاف الدقيق من صنف إلى أخر، وهذا ينطبق على أصناف القمح (قارن 1.1.4.15). وإن الجودة هنا تعتمد من أين أتـــى الدقيق المطحون، هل أتـــى من الأجزاء الداخلية أم الخارجية للأندوسرم. ولذلك يتم التحكم بجودة الدقيق المطحون وهو في المطحنة من أجل أعطاء صفات خبزية مرغوبة. ويتم ذلك بالخلط أو المزج لإعطاء منتجات تجارية تتوافق مع المتطلبات المعيارية للسوق (أنظر في الأسفل). يعطي الجدول 35.15 خصائص بعض منتجات الطحن وتطبيقاتها.

الجدول 35.15: منتجات طحن القمح والشيلم

دقيق لجميع الغايات	دقيق متاح تجارياً للبيع بالمفرق للتحضيرات المنـــزلية لمنتجات المخابز
دقيق خاص	يستعمل لمنتجات مخابز خاصة مثل دقيق قوي الغلوتين لعمل خبز محمص، دقيق ضعيف الغلوتين لإنتاج فطائر طرية ورخوة أو ذات بنية هشة.
دقيق مركب (جاهز للاستعمال)	دقيق خاص يحتوي مكونات أخرى مثل الحليب أو مسحوق البيض أو السكر تتطلبها تركيبة منتجات خبز مختاره.
جريش	مطحون خشن من حب مزال غلافه ولا يحوي الجنين وغلاف البذرة
جريش كامل القمح	مطحون كامل الحبة بما فيها الجنين

يعتمد التركيب الكيميائي للدقيق درجة الاستخلاص أثناء الطحن، أي على وزن الدقيق الناتج من 100 جزء وزنـــي من الحبوب. ويوجد في الجدول 36.15 مثال على ذلك. عند زيادة درجة استخلاص الدقيق تتناقص نسبة النشا ويزداد مقدار المكونات التـــي تغلف البذرة مثل المعادن، الفيتامينات والألياف الخام (قارن الجدولين 8.15 و9.15). إذا قارنا منتجات لها درجة الاستخلاص نفسها، نجد أن دقيق الشيلم يحوي نسباً عالية من المعادن والفيتامينات عما هو موجود في دقيق القمح (الشكل 23.15). وهنا يجب التوضيح أن بعض فيتامينات B مثل النياسين متوازنة تماماً لوجود تراكيز عالية منها في بذرة القمح مقارنة مع بذرة الشيلم، وبالتالي نقول إن تراكيز مثل هذه الفيتامينات هو متشابه في دقيق الشيلم والقمح (الجدول 6.15).



الشكل 23.15: تأثير معدل الاستخلاص الطحن على محتوى الدقيق من الفيتامينات B والمعادن في دقيق (بحسب *Lebensmittellexikon*، 1979) الشيلم ـــ، القمح - - -. [a] محسوب على أساس نسبة مئوية من الكمية الكلية في الحبوب.

الجدول 36.15: متوسط تركيب دقيق القمح والشيلم[a].

A. دقيق القمح

	نموذج				
	405	550	812	1050	1700 [b]
	معدل استخراج الدقيق[c]				
	40 – 56%	64 – 71%	76 – 79%	82 – 85%	100%
نشا	82.3	81.8	78.1	77.8	69.2
بروتين (5.8 × N)	11.7	12.3	13.0	12.9	12.7
شحوم	1.0	1.2	1.5	2.0	2.3
ألياف غذائية[d]	4.7	5.0	5.6	6.0	13.4
معادن (رماد)	0.41	0.55	0.81	1.05	1.7

B. دقيق الشيلم

	نموذج				
	815	997	1150	1370	1740
	معدل استخراج الدقيق[c]				
	69 – 72%	75 – 78%	79 – 83%	84 – 87%	90 – 95%
نشا	74.8	73.5	71.3	71.1	68.6
بروتين (5.8 × N)	7.2	8.03	9.6	9.6	11.7
شحوم	n.a.	1.3	1.5	1.7	1.8
ألياف غذائية[d]	7.6	10.1	9.3	10.5	16.2
معادن (رماد)	0.82	1.0	1.15	1.37	1.74

[a] وزن % من المادة الجافة لدقيق القمح والشيلم. متوسط رطوبة الدقيق 13%.
[b] دقيق قمح كامل.
[c] بيانات تقريبية.
[d] الكربوهيدرات غير المهضومة (ذواب وغير ذواب في الماء)، ليغنين. n.a. غير محلل.

يتم إجراء تعيير لأنواع دقيق القمح على أساس محتواها من الرماد في أوربا وبخاصة في ألمانيا. ويحدد نمط الدقيق = محتوى الرماد (وزن %) × 1000، وهذا يتوافق مع درجة الاستخلاص. وتوجد أمثلة في الجدول 36.15 لدقيق القمح والشيلم مع تركيبها الكيميائي المفصل. ويتعلق أيضاً محتوى البروتين والنشا بحجم جسيمات الدقيق (قارن الجدول 37.15).

يمكن فصل عينة دقيق عبر استعمال التصنيف الهوائي إلى أجزاء غنية بالبروتين وأخرى غنية بالنشا، وذلك لاختلاف حجم جسيمات البروتين والنشا وكذلك كثافتهما. ويسمى الناتج دقيق أغراض خاصة. المنتج التجاري المسمى سميد (*griess*) مكون من خلايا الاندوسبروم لقمح دورم القاسي، ويحافظ هذا السميد على جسيماته خلال الطبخ ويستعمل بكثرة في إنتاج منتجات الباستا (المعكرونة)، ويحتوي السميد بعض المعادن والفيتامينات لأنه دقيق مطحون بدرجة استخلاص منخفضة.

الجدول 37.15: تأثر محتوى البروتين في أنواع دقيق القمح بحجم جسيمات الدقيق.

حجم الجسيم (ميكرومتر)	كجزء من الدقيق (وزن %)	محتوى البروتين (وزن %)
13-0	4	19
17-13	8	14
22-17	18	7
28-22	18	5
35-28	9	7
> 35	43	11.5

2.3.15 الحبوب الأخرى Other Cereals

1.2.3.15 الذرة الصفراء Corn

يُطحن اندوسبروم الذرة بعد إزالة الجنين إلى دقيق خشن لإعطاء عصيدة ذرة (*polenta*) وإلى دقيق ذرة لإعطاء الترتية[1] كيك مبسطه (*tortillas*). أما رقائق الذرة فتصنع من عجينة الذرة المطبوخة والحلوة بعد تجفيفها، ورقها، وتحميصها. وتصنع منتجات مماثلة من الدخن، الرز، الشوفان.

2.2.3.15 الحبوب ذات القشرة Hull Cereals

يتطلب إزالة القشرة من الرز والشوفان والشعير عمليات خاصة (قارن 4.1.15).

1.2.2.3.15 الرز Rice

يتضمن طحن الرز خطوات تصنيعية هي: رز خشن ← إزالة القشرة ← رز بنـــي ← صقل لإزالة غلف النخالة (غلف البذرة والثمرة)، الجليدية الفضية، الجنين وطبقة الألورون ← صقل الرز للحصول على الناتج النهائي الرز الأبيض. ويحصل بذلك على (45-55%) رز غير مكسور، بذرة مكسورة أو دقيق (20-35%)، جزء مكون من القشرة (20-24%).

إن الرز الأبيض اللامع هو ناتج من الرز النظيف بعملية الطحن السابقة مع إضافة التالك (سيليكات المغنـــزيوم) مع 50% محلول غلوكوز، مما يؤدي إلى حبات رز ذات مظهر لامع وغلاف شفاف.

يوجد في الرز الأبيض بالمقارنة مع الرز البنـــي فيتامينات أقل (قارن الجدول 38.15) ومعادن أقل. ويمكن الحصول على منتج محسن غذائياً بعملية غلي الرز (parboiling)، التـــي استعملت في الأصل لتسهيل إزالة غلاف البذرة. يعامل نحو 25% من إنتاج العالم من الرز بالطريقة الآتية: الرز الخام ← نقع في الماء الساخن، التعريض للبخار في الأتوكلاف، ثم تجفيف وصقل ← أي الحصول على الرز مسبق السلق.

الجدول 38.15: محتوى الفيتامين في الرز المسبق السلق والأبيض والخام.

	فيتامينات B (ملغ/كغ)		
	ثيامين	رايبوفلافين	نياسين
الرز الخام	3.4	0.55	54.1
الرز الأبيض	0.5	0.19	16.4
رز مسبق السلق	2.5	0.38	32.2

تحدث هذه المعاملة التغيرات الآتية: هلم النشا، لا يتراجع إلا جزئياً عند التجفيف، تخرب الإنزيمات بالحرارة، مؤدية إلى تثبيط الإنزيمات المسببة لحلمهة الشحوم خلال خزن الرز. وتتفرق قطيرات الزيت (قارن 3.3.5.1) وتهاجر الشحوم جزئياً من الأندوسبرم إلى الطبقات الخارجية لبذور الرز، وتتخرب مضادات الأكسدة، لذلك يكون الرز المغلي أكثر عرضة لحدوث فوق أكسدة الشحوم، ويطرأ على المعادن والفيتامينات انتشار معاكس حيث ترحل من الطبقات الخارجية إلى الاندوسبرم الداخلي وتبقى هناك بعد فصل طبقة الألورون (الجدول 38.15)، وتؤدي التغيرات السابقة الحادثة في النشا إلى تقليل زمن طبخ الرز.

تظهر بعض أنواع الرز المنتشرة في آسيا عند طبخها رائحة تشبه الفشار، وهي غير معروفة في أوروبا وأمريكا. وترجع سبب هذه الرائحة إلى تشكيل مركب 2-أسيتيل-2-بيرولين، حيث وجد بتركيز 550-750 ميكروغرام/كغ في أصناف الرز العطرية وبتركيز أقل من 8 ميكروغرام/كغ في أصناف الرز قليلة الرائحة.

[1] الترتية Tartieeas: كعكة مسطحة مدورة من دقيق الذرة.

2.2.2.3.15 الشيلم Oats

تنتج رقائق الشيلم بعملية تصنيع فيها الخطوات الآتية: تعرّض البذور (رطوبتها 12-16%) إلى البخار حيث ينخفض محتوى الرطوبة إلى 7-10% في غضون 2-5ساعة من التسخين على درجة 90-100°م. وبعدها تزال القشرة (غطاء البذرة والثمرة) وتبقى البذرة المصقولة. يتبع ذلك إعادة التعريض للبخار والضغط بين اسطوانتـــي رَّق، وتجفيف الرقائق الرطبة حتـــى يصل ماؤها إلى 10-11%. وهذا يعطي مردوداً 55-65%. وفي الواقع فإن هذه العملية التصنيعية التـــي تدخل فيها الحرارة مع الماء تعطل إنزيمات الشوفان التـــي تدخل في تطوير نكهة غير محببة. يكسب المركب (Z,E,E)-6,4,2-نونادداي اينال رقائق الشوفان رائحة حلوة خاصة بالحبوب، ولهذا المركب عتبة تذوق منخفضة للغاية ويتشكل من حمض لينولينيك.

3.2.2.3.15 الشعير Barley

تُعطي إزالة القشرة (غلف البذرة والثمرة) مخاليط خشنة groats تعطي بعد طحنها نواتج قابل للبيع ذات جسيمات كبيرة أو ناعمة.

4.15 منتجات الخَبْز Baked Products

تصنع منتجات الخبز (لمراجعتها انظر في الجدول 39.15) من القمح المطحون والشيلم، ومن كميات صغيرة من أنواع الحبوب الأخرى وذلك بإضافة الماء والملح وعامل رفع ومواد أولية أخرى (السمنة، الحليب، السكر، البيض... الخ). ويكتنف إنتاج منتجات الخبز العمليات الآتية:

- اختيار وتحضير المواد الأولية.
- صناعة العجينة والتداول معها.
- الخَبْزُ.
- إجراءات للمحافظة على الجودة.

1.4.15 المواد الأولية Raw Materials

سوف تغطي هذه الفقرة من بين المكونات المكتنفة في هذه التركيبة فقط الدقيق وتلك المضافات التـــي تؤثر في ريولوجية أو صفات الخبيز مع التأكيد على عوامل رفع العجينة ومحسنات الدقيق.

تعرف عملياً خصائص المواد الأولية والمضافات عبر تقويم الصفات الريولوجية للعجينة وعبر اختبارات الخبز. وقد قامت بحوث أساسية لفهم طبيعة مكونات الدقيق والتفاعلات التـــي تؤثر في سلوكها في العجينة وفي الخبز.

الجدول 39.15: تصنيف المنتجات المخبوزة.

خبز مع منتجات مثل الرقائق والكعك الحلو (كعك محلى، رقائق)	مصنوعة جزئياً أو كلياً من دقيق الحبوب، ورطوبتها بالمتوسط 15%. تبلغ نسبة إضافة الحليب والسكر أو السمنة أقل من 10%. منتجات المخابز الصغيرة تختلف عن الخبز فقط بحجمها وشكلها ووزنها.
منتجات مخبوزة ناعمة متضمنة منتجات زمن صلاحيتها طويل مثل البسكويت الهش وأقراص كعك محلاة	مصنوعة من دقيق الحبوب مع 10% على الأقل سمنة مع/أو بدون السكر بالإضافة إلى مكونات أخرى. تخفض الرطوبة كثيراً في المنتجات ذات زمن الصلاحية الطويل.

1.1.4.15 دقيق القمح Wheat Flour

يحتاج لإنتاج منتج مرغوب دقيق له خواص خبزية نموذجية، ولذلك يتم اختيار الدقيق ليتلاءم مع جودة المنتج المرغوبة (الجدول 35.15). تتأثر بشدة الجودة الخبزية للقمح بنوع طراز القمح وظروف نموه الزراعية (المناخ، المنطقة) وتتأثر بظروف تخزين الدقيق ومدة خزنه. ومن الهام عمل إجراءات لضبط الجودة منذ البداية لتقيم جودة الخبز لدقيق القمح. ويقدر حجم جسيمات الدقيق ولونه بالتحليل الحسي. يعمل الدقيق المقبوض (3.1.3.15) من طرز غنية بالغلوتين. ويتصف هذا الدقيق بضعف امتصاصه للماء مقارنة مع الدقيق الناعم، ولذلك يعطي عجينة جافة.

إن فروقات اللون بين أنواع الدقيق هامة ويتم تقويمها بتبليل عينة دقيق على خلفية سوداء (اختبار *Pekar*).

الجدول 40.15: تركيز مجموعات SH- وSS- في دقيق طرز مختلفة من القمح.

الطرز	SH	SS	SS/SH
	ميكرومول	في غ	دقيق
Kolibri	1.15	12.5	10.9
Caribo topfit	0.88	12.2	13.9
Strong Canadian wheats	0.95	13.4	14.1
[a] Inland wheat I	0.75	10.2	13.6
[a] Inland II	1.05	12.6	12.0
Canadian Western Red Spring Wheat (CWRS)	1.26	12.9	10.2

[a] خلطات دقيق تجارية.

1.1.1.4.15 التحليل الكيميائي Chemical Assays

تعتمد *حموضة* الدقيق (وهي عدد المليمترات من 0.1 مول NaOH اللازمة لمعادلة 10 غ دقيق بوجود فينول فتالين كدليل على درجة الاستخلاص وتتراوح بين 2.0 مل/غ (الدقيق نموذج 450) و5.5 مل/غ (الدقيق نموذج 1800). وتدل أرقام الحموضة شديدة الانخفاض على دقيق قديم فقير، والحموضة الأعلى من 7.0 على وجود فساد ميكروبـــي.

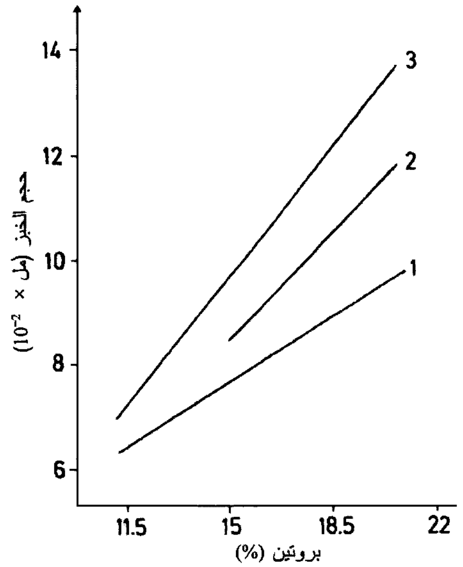
محتوى الغلوتين هو الثمالة المتبقية من غسيل العجينة المكونة من 10 غ دقيق ومعجونة بـــ 6 مل من 2% محلول NaCl ثم تغسل بماء الحنفية. يعطي محتوى الغلوتين دليلاً على جودة الدقيق. إذا كان الغلوتين أقل من 20% يؤدي في كثير من الأحيان إلى تدهور العجينة عند تداولها بالآلة وإلى عيوب خبزية. وإن الغلوتين المرتفع لا يضمن جودة خبزية عالية (انظر طراز Maris Huntsmax، الجدول 41.5). ويتم تقويم قوة انتفاخ الغلوتين عبر *قيمة الترسيب* الموصى بها من *Zeleny*. وفي هذا الاختبار يتم تبعثر الدقيق في كمية من مزيج مكون من حمض لاكتيك (3.8 غ) أيزوبروبانول (200 مل) والماء (800 مل). ويدل الحجم الكبير المرتفع لراسب الغلوتين والنشا على صفات جودة خبزية أفضل للدقيق المختبر.

يتناسب حجم الناتج المخبوز مع محتوى الدقيق من البروتين، وذلك لطرز قمح نمت في ظروف مناخية وتربة مشابهة (الشكل 24.15)، ولا يحصل على علاقة خطية مشابهة مع أنواع دقيق أتت من طرز مختلفة، وهذا ما يدل عليه بوضوح وجود ميول شديدة الاختلاف لخطوط التحوف (التقهقر).

الجدول 41.15: بيانات جودة الخبز لبعض أنواع دقيق القمح.

	طرز القمح[a]		
	Monopol	Nimbus	Maris Huntsman
بروتين (% مادة جافة)[b]	13.2	11.6	11.8
غلوتين رطب (%)	35.1	24.7	34.3
فارينوغرام[c]			
امتصاص الماء (%)	59.2	54.8	59.8
زمن تطور العجينة (د)	5.0	1.0	2.0
زمن ثبات العجينة (د)	5.0	1.5	0.5
دليل تحمل المزج [d] (FU)	30	80	130
اكستينسوغرام[e]			
المساحة (قوة العجينة، سم^2)	143	75	17
مقاومة العجينة للتمدد (EU)	700	680	110
قابلية على التمدد (ملم)	170	92	100
اختبار الخبز			
سطح العجينة	رطب بعض الشيء إلى عادي	عادي	دبق، رطب
مرونة العجينة	عادي	قصير بعض الشيء	ضعيف
حجم الخبيز (مل)	738	630	510

[a] تقابل طرز القمح جودة صنع الخبز جيد جداً (مونوبول) متوسط (نيمبوس) ضعيفة (مارس هنتس مان).
[b] عامل N × 5.7.
[c] التوضيح في الشكل 26.15 تناسق العجينة: 500 FU.
[d] مقاسة بعد 10 دقائق بوحدات الفارينوغرام (FU).
[e] التوضيح في الشكل 29.15.



الشكل 24.15: أمثلة من العلاقة بين محتوى البروتين الدقيق وحجم الرغيف (بحسب *Pomeranz*، 1977). طرز أمريكية من القمح الشتوي 1. Chiefkan, 2 Blackhull, 3 Nebred خطوط التقهقر اعتمدت على منتجات عدد كبير من العينات.

إن المتشابتات المكتنفة هنا والمسؤولة عن خصائص الغلوتين هي تلك الواردة في الفقرة 4.1.2.15، وهي تشمل النمط

والكمية ودرجة البلمرة لتحت وحدات HMW وLMW للغلوتين وكذلك نسبة غليادين/غلوتينين.

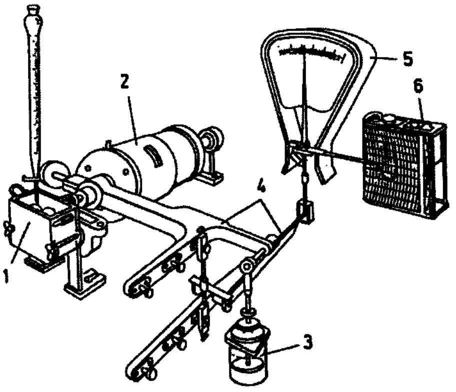
وعلى وجه العموم فإن بنية غلوتين القمح قد تم تقويمها لتستطيع وصف الفروقات في الخصائص التكنولوجية بين الأصناف.

تختلف طرز القمح في محتواها من *مجموعات الثيول* وثنائي الكبريت (الجدول 40.15). ويعنـي ذلك أن ثبات العجينة قد يتأثر بشدة بتبادل SS/SH بين ببتيد-SH منخفض الوزن الجزيئي وبين بروتينات الغلوتين. وهذا أيضاً يعنـي أن الترابطات الإيجابية بين محتوى مجموعات SH وSS في الدقيق، أو بين نسبها إلى بعضها تنعكس في جودة الخبز، فقد وجد أن معاملات الارتباط تبلغ نحو 0.6. وهذا في الواقع يتوافق مع الملاحظات (1.4.1.4.15) التـي تدل على أن هذه العلاقات هي أعقد مما توضحها العلاقات السابقة ولا يمكننا اختزالها بالتعبير عنها بثوابت جودة بسيطة يسهل قياسها.

من بين جميع الإنزيمات في الدقيق يُركز في ضبط الجودة على تعيين نشاط إنزيم الأميلاز، ويعبر عن ذلك باختبار رقم السقوط (*Hagberg* and *Perten*)، حيث يسقط نموذج خاص من خلاط يحوي اسطوانة خلال روبة مائية من الدقيق، ويحسب زمن السقوط اللازم حتـى تصل الاسطوانة مسافة معينة ضمن ظروف معيارية. وتشير النتائج من ضمن أشياء أخرى إلى علاقة ثبات حبيبات النشا بوجود إنزيمات الأميلاز. ويجب القيام بتعيين *قيمة الديكسترين* لتقييم نشاط الأميلاز النوعي، ويتم ذلك بطريقة طورت من قبل Lammerzahl لقياس حلمهة دكسترين معياري بوجود مستخلص الدقيق. تشمل قوة الاختمار للدقيق (1.6.1.4.15) تعيين قرينة المالتوز (نشاط دياستاز). ويتم هذا التعيين كمياً بقياس السكريات المرجعة قبل وبعد التحضين لمعلق دقيق في الدرجة 27°C لمدة ساعة واحدة، فإذا احتوى الدقيق أقل من 1% فهو معزز ضعيف للاختمار، وتدل القيم فوق 2.5% على دقيق مأخوذ من بذور منبته، ويعطي صفات جودة خبزية ضعيفة.

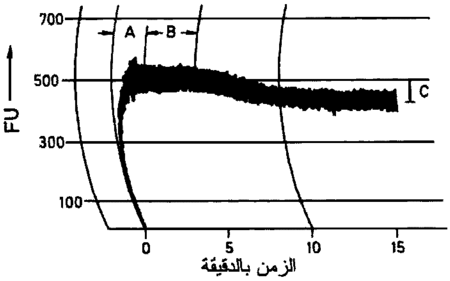
2.1.1.4.15 التحاليل الفيزيائية Physical Assays

تقسم الأدوات المستخدمة عملياً بكثرة في تعيين الخصائص الريولوجية للعجينة إلى قسمين أدوات تسجيل عجن العجينة وأدوات اختبار الشد. ويتابع تطور العجينة بجهاز برابندر فارينوغرام (الشكل 25.15)، وفيه يقاس حجم الماء الممتص من الدقيق لعمل عجينة محدد فيها مسبقاً القوام (القوام الطبيعي)، حيث يسجل هذا الجهاز قوام العجينة مع الزمن كما هو مبين في الشكل 26.15.

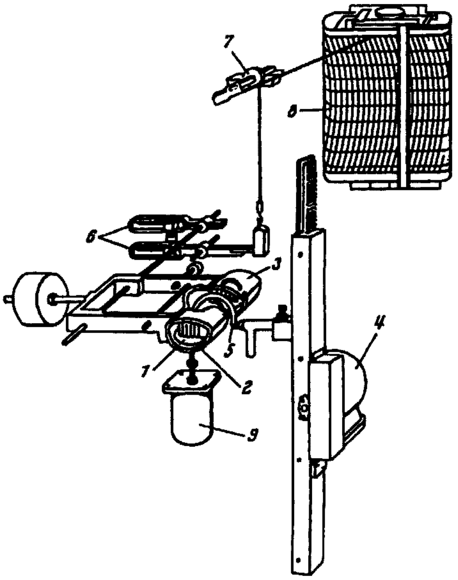


الشكل 25.15: جهاز فارينو غراف (بحسب *Rohrlich* and *Thomas*، 1967). يتألف الجهاز من عجانة أو مازج منظوم الحرارة، (1) يحرك شفراته محرك كهربائي، (2) يعمل عزم التدوير للتفاعل الجاري بنظام عتلة، (4) موصول إلى ميزان تحليلي دقيق به سلم مشعر، (5) يسجل آنياً التغيرات على شريط ورق مسجل، (6) تخمد حركة نظام العتلة في وعاء يحوي زيت، (3) مخطط فارينوغرام ينتج من علاقة القوة مع الزمن.

يوضح شكل مخطط فارينوغرام بالإضافة إلى امتصاص الماء خواص الدقيق. ولقد حددت قرائن مختلفة (كما في الشكل 26.15)، حيث تشير عادة إلى العجينة في حالة قوامها الأعظمي بوحدات الفارينوغرام FU وتأخذ الرقم 500 FU.



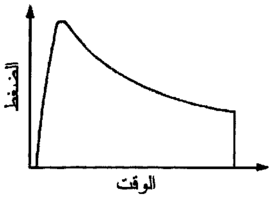
الشكل 26.15: فارينوغرام. تعود البيانات الآتية إلى تقييم جودة الدقيق: A: زمن تطور العجينة، B: ثبات العجينة (تناسق العجينة لا يتغير)، C تناقص قوام العجينة بعد زمن معين، هنا 12 دقيقة. FU وحدات فارينوغرام.



الشكل 27.15: اكستنسو غراف (بحسب *Thomas* and *Rohrlich*، 1967). تثبت قطعة اسطوانية من العجينة (1) بملاقط العجينة (3) وتوضع على شوكة الميزان (2) يبدأ المحرك (4) الخاص بوحدة التمدد (5) ويتحرك الذراع إلى الأسفل في العجينة ويتوسع بسرعة ثابتة. وفي آن واحد تنقل القوى التـي تقاوم التمدد عبر نظام عتله (6) إلى نظام ميزان (7) متصل بذراع تسجيل لخريطة مستطيلة لمسجل (8) تتصل شوكة نظام الميزان مع مخمد زيتـي (9) لتخفيف الحركة (اللف).

يمتص الدقيق الذي يحوي غلوتينا قوياً ماء أكثر ويحتاج إلى وقت أطول وزمن للثبات والاستقرار أكبر من الدقيق فقير بالغلوتين (الجدول 41.15). ويحصل على نتائج متماثلة بجهاز سوانسون ومكسوغراف المسمى جهاز Swanson working. تشد قطعة معيارية من العجينة بمخلب خاص بجهاز اكستنوغراف برابندر حتـى تنقطع (الشكل 27.15). ويبين الشكل 29.15 رسماً لقوة (مقاومة التمدد) ضد مسافة الشد (القابلية على التمدد)، وهذا الرسم يعطي معلومات حول ثبات العجينة وسعتها على الاحتفاظ بالغاز وتحملها للتخمر. تدل الأمثلة الواردة في الجدول 41.15 أن طراز Monopol يملك غلوتينا قوياً. أما طراز Nimbus فله غلوتين قصير كما هو واضح في قابليته على التمدد. في حين أن طراز Maris Huntsman الذي يحتوي غلوتينا ضعيفاً جداً كما هو واضح من المقاومة الضعيفة لعجينته على التمدد ومن سحوبيته الضعيفة، ومن المساحة الصغير جداً

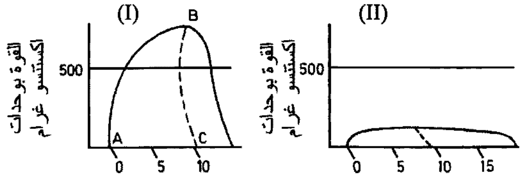
للتمدد. نحصل على نتائج مشابهة مع جهاز شوبين اكستونسوغراف أو جهاز أليفوغراف المستعمل بكثرة في فرنسا، وفيه توضع قطعة من العجين على سطح مثقب وتنفخ إلى كرة. ثم يرسم الضغط داخل الكرة ضد الزمن (قارن الشكل 28.15). وبعكس جهاز اكستنوسوغراف برابندر فإن العجينة تتمدد في اتجاهين، ولكن في الجهازين يحسب مقاومة العجينة للتمدد ومدى قابليتها على التمدد من الارتفاع الأقصى ومن عرض المخطط المرسوم في جهاز أليفوغرام.



الشكل 28.15: أليفوغرام (انظر النص).

3.1.1.4.15 اختبارات الخبز Baking Tests

يحصل على معلومات مباشرة حول جودة الخبز لدقيق ما من اختبارات الخبز التـــي تجري في ظروف معيارية. ويتم عادة تقويم حجم الخبيز (الجدول 41.15)، والشكل، وبنية اللب ومرونته، ومذاق ناتج الخبز، ولتحقيق ذلك يؤخذ 1000غ دقيق لكل منتج.



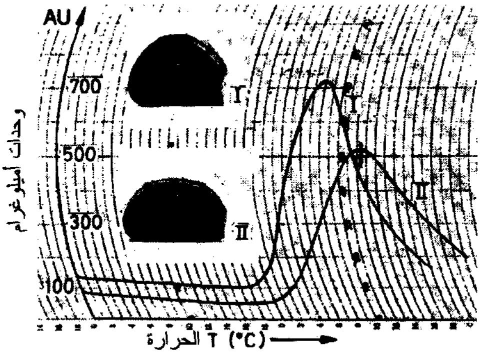
الشكل 29.15: اكستينسوغرام لعجينة عادية (*I*) وضعيفة (*II*). لتقييم الجودة عينت المتثابتات الآتية: المقاومة للتمدد، ارتفاع المنحنـــي في قمته (B-C) المبين في اكستينسو غرام بوحدات (EU). القابلية للتمدد، الطول على محور السينات بين C-A بالملم. مساحة التمدد (A-B-C-A)سم^2 تتعلق بمدخول الطاقة اللازم للوصول إلى المقاومة القصوى. رقم اكستينسوغرام (الجودة الكلية العجينة) هو نسبة مقاومة التمدد إلى القابلية للتمدد (السحوبية).

عندما تكون تكاليف الاختبارات مرتفعة ومكونات الدقيق والمضافات غير متاحة أو في حالة تقويم طراز جديد يكفي في هذه الحالة بضع مئات من البذور، ويستعمل عندها اختبار خبز ميكروي، مع 10 غ دقيق لكل منتج خبز (قارن الشكل 35.15). وإذا كانت الكمية المتاحة أقل من ذلك 2 غ كاف، حيث تعجن العينة في ميكسو غراف وتخبز في كبسولة.

2.1.4.15 دقيق الشيلم Rye Flour

إن أهم الاختبارات لتقويم الخواص الخبزية لدقيق الشيلم هو اختبار رقم السقوط (قارن 1.1.1.4.15) واختبار أميلوغراف. والاختباران يعتمدان على الخواص الهلامية للنشا وعلى وجود α-أميلاز، حيث نجد أن ارتفاع نشاط α-أميلاز يؤدي إلى انخفاض رقم السقوط.

جهاز الأميلوغراف هو مقياس لزوجة يعتمد على قياس الالتواء الدورانـــي، وهذا الجهاز يقيس تغيرات اللزوجة في معلق مائي للدقيق كتابع لدرجة الحرارة، ويسمى المنحنـــي الناتج أميلوغرام (الشكل 30.15)، وفيه نرى أن مع ارتفاع درجة الحرارة يوجد سقوط بسيط أولي يتبعه ارتفاع شديد في اللزوجة إلى حدها الأقصى. ويرجع هذا إلى التهلم الشديد للنشا. وتقرأ عندها قيمة اللزوجة ودرجة الحرارة عند اللزوجة القصوى (تعكس درجة الحرارة نهاية التهلم).



الشكل 30.15: أميلوغرام لنوعي دقيق شيلم (بحسب *H. Stephan*، 1976).

	القمة العظمى للتهلم	درجة التهلم	α-أميلاز
الدقيق I	720 AU	67°م	عالي
الدقيق II	520 AU	73.5°م	منخفض

AU: وحدات أميلوغرام.

يجب وجود علاقة مثالية بين نشاط α-أميلاز وجودة النشا في دقيق الشيلم ذو الخصائص المتوازنة. يؤثر مدى تدرك النشا بالإنزيمات في ثبات غشاء خلية – الغاز التـــي تتشكل عند تحرر الغاز في العجينة والتـــي تتماسك خلال الخبز إلى لب ذو بنية مرنة. تحتوي هذه الغلف بنتوزانات، وبروتينات حبيبات نشا سليمة إضافة إلى نشا مهلم ومحلمهة جزئياً. يوجد في الشيلم نشاط عالٍ لإنزيم α-أميلاز مما يؤدي إلى الفرق الكبير في درجة الحرارة بين تلك اللازمة لتعطيل الإنزيم (قريبة من 75°م) وتلك المحتاجة لإنهاء تهلم النشا. وهذا ما يؤدي إلى إنتاج خبز فقير لحدوث تدرك كبير للنشا خلال صناعة الخبز، مما يؤدي إلى تميع أغشية خلية – الغاز، فيهرب الغاز، ويحتجز في الفراغ الكائن تحت قشرة الرغيف (I في الشكل 30.15). يُعطى وجود نشاط -αأميلاز منخفض، وبخاصة إذا ترافق مع وجود تهلم نشا خفيف إنتاج بنية متماسكة ذات لب هش قصيم.

3.1.4.15 التخزين Storage

يكتسب دقيق الشيلم خواصه الخَبْزية الفضلى بعد تخزينه 1-2 أسبوع بعد الطحن، بينما يحتاج دقيق القمح 3-4 أسابيع. ومدة التخزين تسمى "بفترة النضج". يحتاج القمح إلى زمن التخزين السابق لحدوث عمليات الأكسدة لإعطاء غلوتين أقوى (أقصر). وفي هذا الزمن يتناقص تركيز غلوتاثيون داخلي المنشأ (GSSG, GSH)، التـــي تخفض ثبات الغلوتين في صناعة العجينة (قارن 3.2.15)، إلا أن سرعة هذا التناقص تعتمد على الطراز.

يمكن تخزين الدقيق إذا كانت رطوبته أقل من 12% في الدرجة 20°م وبوجود رطوبة نسبية أقل من 70% لمدة تزيد على 6 أشهر بدون حدوث تغير واضح في جودته الخبزية.

يؤدي استعمال Cl_2، ClO_2، NOCl، N_2O_4 أو NO أو معاملته بمركب ثنائي بنـــزويل أو بيروكسيد الأسيتون في تدخين الدقيق إلى تخرب أشباه الكروتين، ويغدو الدقيق مبيضاً. لا تعرف بعد التفاعلات التـــي تترافق مع استعمال Cl_2، NOCl، ClO_2 وبيروكسيد الأسيتون لأنها تقدم في آن واحد تحسيناً في الجودة الخبزية للدقيق الذي له غلوتين ضعيف.

4.1.4.15 تأثير المضافات/المكونات الصغرى على خصائص الخَبْز لدقيق القمح
Influence of Additives/Minor Ingredients on Baking Properties of Wheat Flour

تختلف الصفات الخَبزية لأنواع دقيق القمح بشدة فيما بينها (قارن الجدول 41.15). ففي مخبزٍ صغيرٍ تقليدي يقوم الخباز

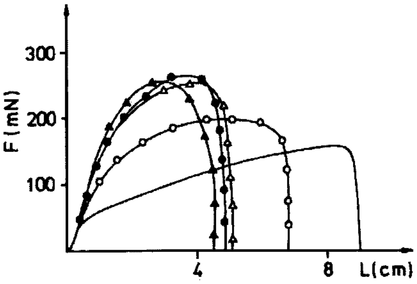
باستعمال خبرته للتعويض عن التغيرات في جودة المواد الأولية، ومنها المرونة في صياغة نسب المكونات، كيفية التداول مع العجينة وخبزها، وجميع هذه المتشابتات يمكن تعديلها حتـــى نحصل على الناتج النهائي المرغوب.

أما في المخبز الكبير الآلي فيتطلب الإنتاج الاقتصادي تجانس المواد الأولية وتجانس خصائصها. وتستعمل الإضافات عندما يكون من الضروري إجراء تعديلات على خصائص الدقيق حتـــى تلائم متطلبات عملية الخبز (وكمثال خفض زمن تداول العجينة مع مدخول طاقة قليل). وتستعمل المضافات للتأكد من أن الناتج النهائي يفي بالمعيار المعمول به. ومنها إضافة حمض اسكوربيك، والبرومات القلوية، أو طحين الصويا النشط إنزيمياً، وكلها تؤدي إلى تحسين جودة الدقيق إذا كان ضعيف الغلوتين، أي في عمل الخُبز أو خبز الكعك. وعندما توضع المضافات السابقة تغدو العجينة أكثر جفافاً ويوجد زيادة في مقاومة العجينة للشد وزيادة تحمل الخلط وثبات الاختمار. وزيادة على ما سبق يزداد حجم الخبز ويتحسن قوام اللب. يحتاج حمض اسكوربيك وليبو اكسيجيناز حتـــى تعملا إلى الأكسجين، ولذا فإن الفائدة منهما تعتمد على شدة خلط العجينة التـــي يتم فيها التقاط الأكسجين من الهواء.

وعلى عكس المضافات السابقة يلاحظ حدوث تأثيرات معاكسة عند إضافة السيستئين أو البروتينازات، التـــي تؤدي إلى ليونة الغلوتين. ويصنع البسكويت من عجينة لينة طرية لم يوضع فيها إلا القليل من الطاقة. ويذكر من المضافات التـــي تؤثر في صفات الريولوجية وفي جودة منتجات الخُبز عوامل الاستحلاب، السمنة، الملح، الحليب، دقيق الصويا، α-أميلاز، مستحضرات البروتيناز، وشراب النشا.

1.4.1.4.15 حمض اسكوربيك Ascorbic Acid

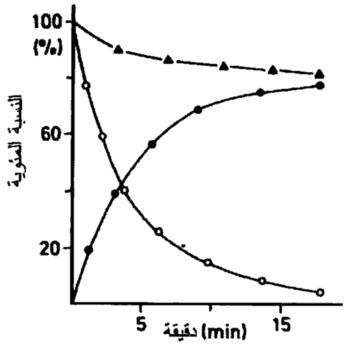
ميز *Jorgensen* الفعل المحسن لحمض اسكوربيك (Asc) منذ عام 1935. فقد وجد أن كميات بسيطة (2-10 غ لكل 100 كغ دقيق) تسبب في معظم الحالات تحسناً في الدقيق، حيث تغدو العجينة أقوى (الشكل 31.15) وأكثر جفافاً ويزداد حجم الرغيف. ويساهم في هذه الفعالية ناتج أكسدة حمض اسكوربيك وهو حمض هايدرواسكوربيك (DHAsc) (الجدول 42.15)، إلا أن استعماله غير اقتصادي. ففي المثال الوارد في الشكل 31.15 تعطي إضافة 40 ملغ/كغ من Asc تأثيراً أقوى في العجينة من إضافة 20 ملغ/كغ. ولا يعطي رفع الإضافة إلى 80 ملغ من Asc وحتـــى إلى 160 ملغ/كغ أي تحسن. وبالمقارنة مع عوامل أكسدة مثل البرومات لم يلاحظ أي فعل عند تجاوز الجرعة.



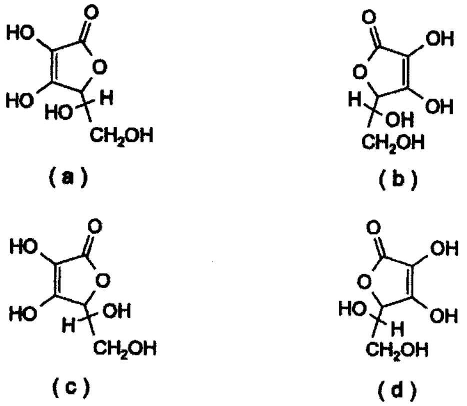
الشكل 31.15: الخصائص الريولوجية لعجينة القمح كتابع للتراكيز المختلفة من إضافات L-*threo* حمض اسكوربيك (Asc) (بحسب *Kieffer*، غير منشورة). تمت اختبارات قوة الشد مع عجينة مصنوعة من 10 غ دقيق Flour. إضافات حمض اسكوربيك (ملغ/كغ) 20 (o–o)، 40 (•–•)، 80 و120 (▲–▲)، 160 (Δ–Δ). شاهد بدون إضافات ـــ.

يتأكسد حمض اسكوربيك المضاف للعجينة أثناء صنعها وبسرعة كبيرة إلى DHAsc (الشكل 32.15). وتتحول المتخايلات الفراغية لحمض سكوربيك إلى بعضها بالسرعة ذاتها. بينما نجد على العكس أن المتخايلات الفراغية الأربعة لـــ Asc (البنية

الفراغية في الشكل 33.15) مع ما يقابلها من DHAsc تختلف بتأثيرها كمحسن في الدقيق، وهذا ما يوضحه الجدول 42.15 الذي يبين أن L-*Threo*-Asc (فيتامين C) له أعلى تأثير كمقوي للعجينة، في حين أن المصاوغين *erythro*-Asc لهما تأثير ضعيف، ولا يوجد للمصاوغ D-*Threo*-Asc أي تأثير على الإطلاق. والاختلافات السابقة تتوافق مع الخاصية النوعية لركيزة إنزيم GSH ديهايدروجيناز في الطحين (قارن 7.2.2.15)، لأنه من المفترض أن يدخل هذا الإنزيم في عملية تحسين الدقيق عندما يضاف إليه Asc، كما هو واضح في الشكل 34.15.



الشكل 32.15: أكسدة حمض اسكوربيك في عجينة مصنوعة من دقيق القمح (بحسب .*Nicolas* et al، 1980) o–o حمض اسكوربيك، •–• حمض دي هايدرو اسكوربيك▲–▲ مجموع حمضي اسكوربيك ودي هايدرو اسكوربيك.



الشكل 33.15: البنيات الكيميائية للمتصاوغات الفراغية لحموض اسكوربيك (a) L-ثريو اسكوربيك (فيتامين C)، (b) D-ثريو اسكوربيك، (c) D-ارثيرو اسكوربيك (حمض ايزو اسكوربيك)، (d) L-اريثرو اسكوربيك.

الجدول 42.15: تأثير المضافات على الخصائص الريولوجية لعجينة القمح.

المضاف (0.15 ميكرومول/ غ دقيق)	مقاومة التمدد (%)	قابلية على التمدد[a] (%)
الشاهد (بدون مضاف)	100	100
سيستئين	63	106
غلوتاثيون (الشكل المرجع)	56	105
L-*ثرو* – حمض اسكوربيك	147	58
D-*ارثيرو*– حمض اسكوربيك	122	93
L-*اريثرو*– حمض اسكوربيك	118	93
D-*ثريو*– حمض اسكوربيك	94	88
L-*ثريو*-D-هايدرو اسكوربيك اسيد	145	56

[a] قيم نسبية.

عندما يخلط الأوكسجين الجوي في العجينة يقوم أولاً بأكسدة Asc إلى DHAsc (التفاعل a في الشكل 34.15). وتقوم اسكوربيك أسيد أوكسيداز بتسريع التفاعل (قارن 9.2.2.15) مع العوامل الأخرى، مما يؤدي إلى أكسدة GSH الموجود في الدقيق إلى ثنائي كبريت (التفاعل b)، ويستمر هذا التفاعل بسرعة كبيرة لقيام GSH-DH بتحفيزه (قارن 7.2.2.15) ويحتاج هذا الإنزيم إلى DHAsc كعامل مساعد. يشرح تشكل حمض اسكوربيك ثانية كفاية كمية صغيرة نسبياً لتحسين الدقيق. أما GSSG المتشكل بالتفاعل (b) فيجري عليه تبادل SH/SS مع بروتينات الغلوتين (التفاعل C)، وهو تفاعل يجري بسرعة وخاصة عند إضافة Asc. وهكذا نرى في هذه التفاعلات أن GSH يدخل في بروتينات الغلوتين لإنهاء تفاعلات البلمرة عبر مركب وسطي GSSG. ونرى أن GSH المتشكل في التفاعل (C) يؤكسد مباشرة. وسلسلة التفاعلات (a← b ← c) تتوقف عندما يتحول جميع GSH إلى GSSG أو عندما يدخل في بروتينات الغلوتين. وينتج عن ذلك أن GSH يسحب بمعظمه من العجين قبل أن يتمكن من إزالة البلمرة في بروتينات الغلوتين عبر تبادل SH/SS. وإذا لم تسحب من العجين تستمر التفاعلات (d)–(f) بدون أي عرقلة. ونخلص إلى نتيجة أن التفاعل (d)، مقارنة مع التفاعل (c)، يؤدي إلى تطرية العجينة لأن GSH تشطر بصورة نوعية الروابط ثنائية الكبريت ما بين الجزيئات في بروتينات الغلوتين (3.2.15).

$$\text{L-}\textit{threo}\text{-Asc} + \tfrac{1}{2}O_2 \xrightarrow{(AO)} \text{L-}\textit{threo}\text{-DHAsc} + H_2O \quad (a)$$

$$\text{L-}\textit{threo}\text{-DHAsc} + 2GSH \xrightarrow{(GSH-DH)} \text{L-}\textit{threo}\text{-Asc} + GSSG \quad (b)$$

$$GSSG + PSH \rightarrow PSSG + GSH \quad (c)$$

$$PSSP + GSH \rightarrow PSSG + PSH \quad (d)$$

$$CSSC + GSH \rightarrow CSH + GSSC \quad (e)$$

$$PSSP + CSH \rightarrow PSSC + PSH \quad (f)$$

$$CSSC + PSH \rightarrow PSSC + CSH \quad (g)$$

الشكل 34.15: التفاعلات التـــي تحدث عند تحسين الدقيق بإضافة حمض اسكوربيك. (بحسب *Wieser* to *Grosch*، 1999) Asc, ascorbic acid؛ DHAsc, dehydorascorbic acid؛ AO, ascorbic acid oxidase؛ GSH-DH, glutathione dehydrogenase؛ GSH, reduced glutathione؛ GSSG, oxidized glutathione؛ CSH, cysteine؛ CSSC, cystine؛ PSSP, gluten proteins.

وتبين النتائج الملخصة في الجدولين 43.15 و44.15 أن السيستئين الحر يزداد بسرعة عند صناعة العجين، ويمكن شرح ذلك بالتفاعل (e) في الشكل 34.15، والذي يُري أن GSH يتفاعل مع السيستئين الموجود في الدقيق، حيث تؤدي زيادة السيستئين بدورها إلى إزالة البلمرة لبروتينات الغلوتين (التفاعل f). فإذا أضفنا L-*threo*-Asc إلى العجينة يتأكسد GSH بسرعة (التفاعل b) وهذا يؤدي بدوره إلى ممارسة تثبيط قوي على التفاعل (e) البطيء أصلاً، مما يرفع السيستئين قليلاً (الجدولين 43.15، 44.15). وبالتوافق مع الصفة النوعية للركيزة (7.2.2.15) GSH-DH، فإن D-*erythro*-Asc تقريباً غير فعّال، كما يزداد السيستئين ويتناقص GSH في التجربة بدون أي إضافة (الجدول 43.15). ويشرح مخطط التفاعلات في الشكل 34.15 خبرة الخباز من أن قوام العجينة يمكن أن يُخفض بإضافة السيستئين بغض النظر عن وجود L-*threo*-Asc. لا يمتنع حدوث تفاعل f بسبب نوعية الركيزة التـــي توجد نحو GSH فقط. أما التفاعل (g) فيعزز بإضافة L-*threo*-Asc لأن إرجاع السيستئين (التفاعل e) يثبط عندما يحتبس GSH. وبالتالي نرى أن السيستئين يدخل في تبادل SH/SS مع بروتينات الغلوتين وفق التفاعل (g) بصورة يزداد فيها PSSC، كما برهن في التجارب النموذجية.

وتشرح سلسلة التفاعلات في الشكل 34.15 وملاحظة أن Asc لا يمكن زيادته إلى جرعات مفرطة. ويتوقف تأثير Asc في اللحظة التـــي يرتبط فيها جميع GSH إلى GSSP وGSSG، ولا تقوم زيادة تراكيز ASC بأي عمل.

الجدول 43.15: تأثير L-ثريو وD-اريثرو حمض اسكوربيك (Asc) على تركيز السيستئين (CSH) والغلوتاتيون في عجينة القمح.

العينة[a]	المضاف (30 ملغ/كغ)	CSH (نامومول/كغ)	CSH (نامومول/كغ)
دقيق	بدون مضاف	13	100
عجينة	بدون مضاف	42	44
عجينة	L-ثريو اسكوربيك	28	20
عجينة	D-ارثيرو اسكوربيك	41	39

[a] إنتاج العجينة: عجن الدقيق DNS (0.78% رماد، 10 غ) مع الماء (6.5 مل) بالدرجة 30°م لمدة دقيقتين. صب النتروجين السائل على العجينة وجففت بالتجميد، وعين GSH وGSH بالتحليل بالنظائر.

الجدول 44.15: تغيرات تركيز غلوتين (GSH) والسيستئين (CSH) في العجينة المضاف إليها L-ثريو- حمض اسكوربيك أو برومات.

المضاف[a]	GSH (نانومول/غ)			CSH (نانومول/غ)		
	زمن العجن (د) في الدرجة 30°م					
	3	9	20 + 9[b]	3	9	20 + 9[b]
بدون مضاف	57	22	17	68	28	31
L-ثريو اسكوربيك (30 ملغ/كغ)	11	6	2	26	17	19
KB_rO_3 (50 ملغ/كغ)	40	20	11	52	26	27

[a] دقيق DNS المستعمل يحوي 124 نانومول/غ GSH و22 نانومول/غ سيستئين.

[b] أعطي للعجينة فترة راحة 20 دقيقة.

2.4.1.4.15 البرومات، أزوديكاربوناميد Bromate, Azodicarbonamide

إن إضافة البرومات القلوية إلى الدقيق تمنع الليونة الزائدة للغلوتين خلال صنع العجينة. ويتضمن التفاعل أكسدة الغلوتاثيون داخلي المنشأ إلى شكله ثنائي الكبريت. تتفاعل البرومات ببطء أقل من حمض اسكوربيك (الجدول 44.15). بعد فترة عجن لمدة 3 دقائق يتناقص GSH من 124 نانومول/غ إلى 40 نانومول/غ ويزداد السيستئين من 22 نانومول/غ إلى 52نانومول/غ. وهذه الأرقام السابقة قريبة نسبياً من القيم الموجودة في العجينة بدون إضافات. هذا ولا يبقى إلا 11 نانومول/غ من GSH ولا يزداد السيستئين إلا قليلاً بعد إضافة Asc. ولا يبدو أن تفاعلات البرومات في العجينة قد وضحت حتـــى الآن. وتدل التجارب النموذجية أن البرومات يمكن أن تربط بين بروتينات الغلوتين عبر تشكيل روابط ثنائية الكبريت بين الجزيئات. وعندها فإن أكسدة GSH لا تكون خطوة حاسمة في تحسين الدقيق. يمكن الإفراط في جرعة البرومات، مقارنة مع Asc، لأن آلية أخرى تدخل في التفاعلات في هذه الحالة. ترجع البرومات بكاملها إلى بروميد خلال الخبز بدون برومة مكونات الدقيق. يعد أزوديكاربوناميد ذا أهمية كأحد محسنات الدقيق.

$$H_2N - CO - N = N - CO - NH_2 \quad (7.15)$$

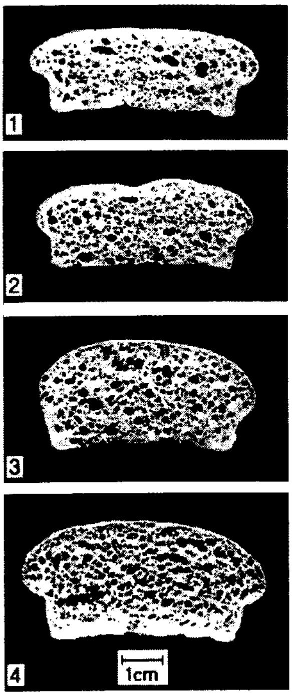
لأنه يحسن صفات العجينة الآتية من دقيق خفيف الغلوتين ويخفض كذلك الطاقة اللازمة لخلط العجينة (قارن الشكل 40.15). و لم تعرف تفاصيل التفاعلات الداخلة.

3.4.1.4.15 ليبوأوكسيجيناز Lipoxygenase

إن إضافة كمية بسيطة من دقيق الصويا الفعّال إنزيمياً إلى عجينة القمح يؤدي إلى زيادة تحمل المزج وتحسن الصفات الريولوجية وقد تزيد من حجم الخُبز. لا يشاهد تأثيرها على ريولوجيا العجينة إلا مع المزج بقوة عالية بوجود الهواء. تؤدي

إضافة دقيق فول الصويا الفعّال إنزيمياً إلى تبيض صبغات أشباه الكروتين في دقيق القمح، وهذا التأثير مرغوب عند الرغبة في إنتاج خبز أبيض. لا يضاف من دقيق الصويا الفعّال إنزيمياً إلا 1% تقريباً لأن المستويات الأعلى من ذلك تولد نكهات غير مرغوبة.

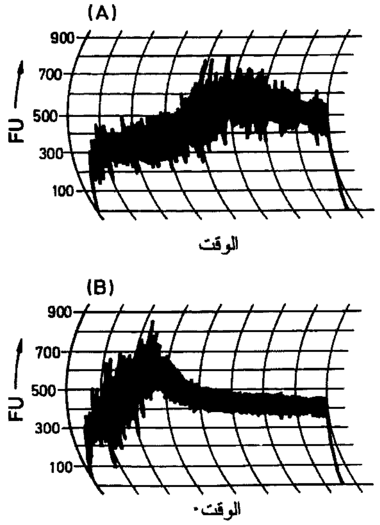
برهن على أن ليبوأوكسيجيناز غير نوعي (قارن 2.2.7.3) هو المسؤول عن التأثير المحسن (الشكل 35.15)، وأن التأثير المبيض يسببه دقيق الصويا الفعّال إنزيمياً. يقوم هذا الإنزيم بخلاف إنزيم دقيق القمح داخلي المنشأ بتحرير جذور بيروكسي التـــي تقوم بمساعدة أكسدة أشباه الكروتين والمكونات الأخرى للدقيق.



الشكل 35.15: تحسن جودة دقيق القمح بإضافة إنزيم ليبوأوكسجيناز غير متخصص من الصويا[a] (بحسب *Grosch* and *Kieffer*، 1979)
الإضافات **1** شاهد (بدون إضافات حجم الخبز 31 مل)، **2** مستخلص صويا مسحوب الدهن ليبوأوكسيجيناز فيها مثبط حرارياً (31 مل)، **3** مستخلص صويا مسحوب الدهن فيها 290 وحدة من ليبوأوكسجيناز[b] (35 مل). **4** إنزيم منقى من النمط-II فعاليته 285 وحدة (37 مل).
[a] النتائج خبز على نطاق صغير 10 غ دقيق طراز Clement.
[b] وحدة الإنزيم = ميكرومول/دقيقة، قبط أوكسجين. مع حمض لينولييك كركيزة.

4.4.1.4.15 السيستئين Cysteine

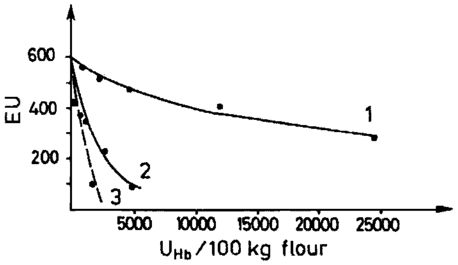
يقوم السيستئين بشكله الهيدروكلوري بتلين الغلوتين لحدوث تبادل SH/SS مع جزء الغلوتينين، وفي هذا التأثير نرى أن مقاومة العجينة للتمدد تتناقص والقابلية للسحوبية تزداد (قارن الجدول 42.15). وهذا يؤدي إلى تناقص في زمن تطور العجينة وثباتها كما هو واضح في فارينوغرام (الشكل 36.15)، الذي يظهر بوضوح تأثير إضافة السيستئين. ويظهر أن الدقيق إذا كان قوي الغلوتين وفيه مستوى الأمثل من السيستئين يميل إلى زيادة حجم الخبز، لاحتباس الغاز، قبل الخبز، ضمن العجينة وإعطائه عجينة أسفنجية أوضح. تقوم كبريتيت الصوديوم بفعل مشابه لما يقوم به السيستئين.



الشكل 36.15: فارينوغرام. تأثير L-سيستئين هيدروكلوريد على دقيق قوي الغلوتين (بحسب *Finney*، 1971) **A** شاهد (بدون إضافات) **B** سيستئين مضاف (120 ppm).

5.4.1.4.15 بروتينازات (الببتيدازات) Proteinases (Peptidases)

تستعمل مستحضرات البروتينازات سواء أكانت من منشأ ميكروبـــي أم نباتـــي في تلين العجينة (قارن 1.2.2.7.2)، وعملها هو حلمهة البروتين، أي حلمهة بروتين الغلوتين. ولذلك نرى أن تأثيرها على ريولوجيا العجينة يعتمد على طبيعة الإنزيمات وعلى فعالية المستحضرات تجاه بروتينات الغلوتين، ويرى ذلك في الشكل 37.15. يقوم البروتيناز الفطري بتدريك أقل للغلوتين، رغم أن له نشاط حلمهة مساوياً عند اختباره مع ركيزة هيموغلوبين، ويسبب ذلك تناقصاً أقل في مقاومة العجينة للتمدد مقارنة مع التحضيرات الإنزيمية البكتيرية، وهذا بدوره أكثر كفاءة من البابين.



الشكل 37.15: تأثير تحضيرات بروتيناز على المقاومة للبسط (بوحدات اكستينسوغرام) لعجينة دقيق القمح (بحسب *Sproessler*، 1980). تحضير البروتيناز: 1 فطري، 2 بابابن، 3 بكتيري، استعمل الهيموغلوبين كركيزة لتعيين وحدات نشاط البروتيناز.

إن البروتينازات الفطرية، بسبب انخفاض فعاليتها الإنزيمية وتحملها الجرعة العالية، هي ملائمة لتجويد الدقيق المحتوي غلوتينا قوياً والذي يستعمل لصنع خبز الكعكة المحلاة (buns) على كل حال، يفضل استعمال التحضيرات الإنزيمية البكتيرية في إنتاج البسكويت وwafers (بسكويت رقيق هش) لأنها تدرك بشدة الغلوتين وتعطي قطعاً من العجينة مسطحة بدقة وشكلها ثابت. وتفضل الإنزيمات البكتيرية لإعطاء الناتج النهائي المسامية وقوة القصم.

تبين البيانات الواردة في الجدول 45.15 للخبز الأبيض المحضر مع البابابن أو بدونه وجود ارتفاع في الحموض الأمينية الحرة في اللب ومركبات الكربونيل الطيارة في القشرة عند إضافة البروتيناز. وتتحرر الحموض الأمينية من بروتينات الدقيق طالما بقيت

إنزيمات البروتينازات فعّالة خلال عملية الخبز، حيث تتغير عبر تدرك *Strecker* (7.4.4.2.4) إلى مركبات الكربونيل الطيارة في القشرة. تتحسن رائحة الخبز، وكذلك لون القشرة، عبر تكدس مركبات ميلانودين الناتجة من تفاعلات الاسمرار اللاإنزيمية.

الجدول 45.15: تأثير إضافة البابابين في صنع الخبز الأبيض (القيم ميكرومول/غ مادة جافة).

المكون		بدون باباين	مع البابابين
حموض أمينية حرة	عجينة	183	186
	لب	182	272
	قشرة	10	15
مركبات كربونيل طيارة	قشرة	158	217

6.4.1.4.15 الملح Salt

يظهر مذاق الخبز عند إضافة 1.5% من الملح إلى العجينة. يزيد NaCl من ثبات العجينة العجينة، مثل الأملاح الأخرى التـــي تحوي كاتيونات صغيرة (مثل فومارات الصوديوم أو الفايتات)، ويفترض أن هذا راجع إلى أن الأيونات تقوم بعمل قناع يحجب التدافع بين جزيء بروتين غلوتين وجزيء أخر له ذات الشحنة، مما يسمح بتقارب كاف بين جزيء وأخر، مما يستدعي قيام تآثرات كارهة للماء وأخرى محبة للماء.

7.4.1.4.15 عوامل الاستحلاب، الشورتييننغ (السمنة) Emulsifiers, Shortenings

تتعلق جودة خبز الدقيق وبصورة إيجابية مع محتواه من الشحوم القطبية وبخاصة الشحوم السكرية (قارن 5.2.15). ويمكن اكتساب تحسينات أخرى في خواص العجينة، وفي نتائج الخَبز النهائي وطزاجة المنتج النهائي وطول زمن التخزين (قارن 4.4.15) بإضافة عوامل استحلاب إلى العجينة، مثل الليستين الخام (قارن 1.1.4.3) أحادي وثنائي أسيل غليسريد أو مشتقاها التـــي أُستر فيها مجموعة أو مجموعات OH بحمض الخل، أو طرطريك، أو لاكتيك، أو أحادي أسيتيل أو ثنائي أستيل حمض الطرطر (قارن 2.3.3 و1.3.15.8). وما ورد من فرضيات ذكرت في 5.2.15 لا تزال تحت المناقشة لشرح هذا التأثير في عملية الخبز.

تؤدي إضافة ثلاثي أسيل غلسيرول (شورتيننغ) بصورة عامة إلى خفض حجم المنتج النهائي، ولكن يوجد استثناءات تعتمد على صنف القمح. فمن الواضح في الدقيق I في الجدول 46.15 أن إضافة 3% من الشورتينغ أدت إلى زيادة جوهرية في حجم الخبز. هذا وتضاف عوامل الاستحلاب أيضاً لتأخير تعتيق اللب (قارن 4.4.15).

الجدول 46.15: تأثير الشورتيننغ على حجم الخبيز الناتج.

دقيق القمح	حجم الخبيز[a]	
	بدون شورتينغ	مع شورتينغ 3%
I	65.5	81.0
II	73.3	71.8
III[b]	51.6	46.3

[a] اختبار الخبيز تم على مقياس صغير (10 غ دقيق)

[b] دقيق فقير بجودة الخَبز.

8.4.1.4.15 α-أميلاز α-Amylase

يحتوي الطحين كمية بسيطة جداً من السكريات التـــي تستقلبها الخميرة (قارن الجدول 30.15). ولذلك ينصح بإضافة سكروز أو قطر النشا بمعدل 1-2% إلى العجينة للمحافظة على نمو مفضل للخميرة ولتوفير CO_2 اللازم لرفع العجينة. ولا شك

بأن الرفع المتجانس الممتد على فترة زمنية يحسن جودة كثير من النواتج النهائية للخبز، حيث يكتسب اللب بنية ناعمة ومسامية متجانسة، وتأخذ القشرة مرونة أكبر.

إن الدقيق الآتـــي من القمح غير المنبت به بعض β-أميلاز والقليل جداً من α-أميلاز (1.2.2.15). وهكذا تتدرك كمية بسيطة من النشا إلى مالتوز قابل للتخمر خلال التداول مع العجينة. وتعطى قيمة المالتوز دليلاً على مدى تدرك النشا (قارن 1.1.1.4.15). ولذلك فإن إضافة α-أميلاز على هيئة دقيق مولت أو من مستحضرات ميكروبية يزيد من قدرة الدقيق على حلمهة النشا.

يزداد نشاط α-أميلاز وكذلك مستويات المالتوز والغلوكوز عند إنبات الحبوب، وبالتالي تؤدي إضافة دقيق المولت إلى تعزيز نمو الخميرة في العجينة، إلا أن إضافته إلى دقيق به غلوتين ضعيف غير مناسب لوجود نشاط محلل للبروتين في المولت. توجد مستحضرات α-أميلاز خالية من النشاطات المحللة للبروتين مصدرها الأحياء الدقيقة (قارن 2.2.2.7.2).

توجد أمثلة في الجدول 47.15 توضح تأثيرات α-أميلاز من مصادر مختلفة على جودة الخبز. تعطي أميلازات المولت والفطور تأثيرات مماثلة، في حين أن α-أميلاز الثابتة حرارياً والآتية من العصوية الرقيقة *Bacillus subtilis*، ذات نشاط طويل حتـــى داخل الفرن، يمكن أن تستعمل بكيمة زائدة. تستعمل نواتج نشاط α وβ-أميلازات كمواد تفاعل لتفاعلات الاسمرار اللاإنزيمية، وتؤثر كذلك في رائحة ولون القشرة. تضاف α-أميلاز إلى الدقيق لتقييس الخواص الخبزية وكذلك لتأخير تعتيق اللب (قارن 4.4.15).

الجدول 47.15: تأثير مستحضرات α-أميلاز على نتائج الخبيز

α– تحضيرات الأميلاز		الخبز الأبيض		
المنشأ	النشاط[a] (وحدات)	الحجم (مل)	اللب	
			المسام	البنية
بدون إضافة		2400	متوسط	متوسط
مولت القمح	140	2790	جيد	جيد
	560	3000	جيد	جيد
	1120	2860	متوسط	جيد
الرشاشية السوداء	140	2750	جيد جداً	جيد جداً
	560	2900	جيد	جيد
	1120	2950	متوسط	متوسط
العصوية الرقيقة	7	2600	جيد	جيد
	35	2600	جيد	متوسط
	140	2640	ضعيف	ضعيف جداً

[a] وحدات α-أميلاز في 700 غ دقيق.

9.4.1.4.15 الحليب ومنتجات الصويا Milk and Soy Products

تضاف منتجات الألبان كالحليب المقشود والحليب كامل الدسم والشرش والكيزين إلى الطحين مع توليفة من المكونات والمضافات التـــي سلف ذكرها. وتستعمل منتجات الألبان السابقة إما بهيئة مسحوق وإما سائل أو بصورة كاملة أو مسحوق مسحوب الدسم. ويضاف في مثل هذه الحالات بروتينات تزيد من مقدرة العجينة على ضم الماء وتوفر لباً عصيرياً.

5.1.4.15 تأثير المضافات على الخصائص الخبزية لدقيق الشيلم
Influence of Additives on Baking Properties of Rye Flour

يحتاج دقيق الشيلم في الغالب إلى تعزيز مقدرته على ضم الماء، ولذا يضاف لهذا الهدف 1-2% دقيق مسبق التهلم. يُمارس

عملياً التحميض الاصطناعي لعجينة الشيلم، وعليه ستُغطى هذه المظاهر.

1.5.1.4.15 الدقيق مسبق التهلم Pregelatinized Flour

يصنع الدقيق مسبق التهلم من حبوب مطحونة كالقمح، الشيلم، الرز، والدخن... الخ بسلقها وتعريضها إلى البخار في أتوكلاف (معقام)، ثم تجفيفها وإعادة طحنها. وقد يخلط في بعض الأحيان الناتج من الدقيق مسبق التهلم بدقيق جوار (guar) أو الجينات.

2.5.1.4.15 الحموض Acids

يستعمل دقيق الشيلم في خبز الخُبز إذا جرى على العجينة تخمر حامضي، (2.2.4.15).

وينجز التحميض الاصطناعي بإضافة حمض لاكتيك، أو أستيك، أو طرطريك أو سيتريك إلى عجينة الشيلم أو بإضافة الأشكال الحامضية لأملاح الصوديوم أو الكالسيوم لحموض أورثو أو بيروفوسفور.

ويتم إنجاز التحميض بإجراء تحضيرات أخرى، مثل ما يسمى بإضافة الحموض الجافة أو الحموض سريعة الذوبان، والمكونة من دقيق مسبق التهلم مخلوط مع مركز عجينة حامضي أو جريش حبوب مسبق التخمر ببكتريا لبنية. تختلف قيمة الحمض (لتعريفها انظر 1.1.1.4.15) من 100 إلى 1000.

6.1.4.15 عوامل رفع العجينة Dough Leavening Agents

تعطى العجينة المكونة فقط من الدقيق والماء كتلة كثيفة مسطحة. ولا يحصل على المنتجات المخبوزة ذات اللب المسامي مثل الخُبز إلا بعد رفع العجينة، وينجز ذلك في عجينة القمح بإضافة الخميرة، وفي المنتجات الخبيز الناعمة يضاف مسحوق الخَبْز baking powders. ينجز رفع عجينة الشيلم الخام بتحويلها إلى عجينة حامضية بإضافة مجموعة تتضمن بكتريا حمض لاكتيك وحمض الخل.

1.6.1.4.15 الخميرة Yeast

يستعمل مقدار محدد (الجدول 48.15) من خميرة تخمر سطحي، السكيراء الجعوية *Saccharomyces cerevisiae*. تفضل الخميرة العادية التـــي تدرك السكروز بدلاً من المالتوز، يستعمل خمائر خاصة سريعة الاختمار تستطيع استقلاب السكرين الثنائيين في نفس السرعة، مما يؤدي إلى اختصار زمن الاختمار.

تختلف الخمائر في درجة حرارة نموها المفضلة (24-26°م). وفي درجة الحرارة المفضلة لإجراء الاختمار (28-32°م). يبلغ رقم pH المفضل للنمو 4.0-5.0. تكوّن الخميرة إضافة إلى CO_2 والايثانول الذي يرفع العجينة عدداً متنوعاً من مركبات الرائحة (قارن 1.2.3.5). ولا يعرف فيما إذا كان نمو الخميرة يؤدي إلى تحرير مركبات تؤثر في ريولوجيا العجين، ولكن يبدو أنه لا يوجد تأثير لبروتيناز الخميرة وGSH.

2.6.1.4.15 عوامل الرفع الكيميائية Chemical Leavening Agents

يؤدي تفاعل كل من الماء والحمض والعوامل الكيميائية الرافعة (مسحوق الخَبْز) إلى تحرير CO_2. وقد يحصل تحرير غاز CO_2 في العجينة قبل أو أثناء الخبز في الفرن. تتكون عوامل الرفع من مصدر لتوليد CO_2، وهي ثانـــي كربونات الصوديوم، وحامل حمضي، عادة ما يكون ثنائي صوديوم ثنائي هيدروجين ثنائي فوسفات، وبعض الأحيان يستعمل أحادي كالسيوم فوسفات [$Ca(H_2PO_4)_2$]. يستعمل غلوكون-δ-لاكتون أو الطرطر (طرطرات البوتاسيوم الحامضة) كحامل للحمض في

مسحوق الخَبْز الخالي من الفوسفات. تحوي خلائط الرفع الخالية من الفوسفات والمنتجة على نطاق تجاري حمض سيتريك أو ملحه الصودي الحمضي. تخلط في مساحيق الرفع المكونان المتفاعلان مع مالئ مكون من نشا ذرة أو رز أو قمح أو التبيوكة (مستحضر نشوي) أو في بعض الأحيان دقيق قمح مجفف. ويضاف المالئ بنسبة حتـــى 30%. ودور المالئ هو منع تحرر CO_2 قبل أوانه. ويوجد في السوق أيضاً مساحيق خَبْز منكهة بالفانيلين أو اتيل فانيلين.

الجدول 48.15: كمية الخميرة المستعملة في الخبز ومنتجات الخبيز الأخرى

منتجات الخبيز	الخميرة المضافة[a] (%)
خبز شيلم	1.5-0.5
خبز خليط شيلم	2.0-1.0
خبز خليط قمح	2.5-1.5
خبز قمح	4.0-2.0
لفافات فطور	6.0-4.0
البَقْسماط (بسكويت)	10.0-6.0

[a] على أساس كمية الدقيق

ويجب على مسحوق الخَبْز أن يحرر 2.35-2.85 غ CO_2، ويكافئ 1.25/ل، لكل 500 غ دقيق.

تستعمل في حالات إفرادية $NaHCO_3$ وحدها في بعض أنواع أقراص الكعك المحلاة الثابتة للتخزين، وتستعمل كربونات الأمونيوم الهيدروجينية (NH_4HCO_3) لأنواع أخرى. يرفع كعك العسل والزنجبيل بـــ NH_4HCO_3، وفي معظم الحالات بالمشاركة مع K_2CO_3 ويستعمل في بعض البلدان وعلى نطاق ضيق مزيج 1:1. من كربونات الأمونيوم الهيدروجينية مع كربامات الأمونيوم $H_2NCOONH_4$، وكلا المركبين يتفككان فوق الدرجة 60°م إلى NH_3 وCO_2 وماء.

2.4.15 تحضير العجينة Dough Preparation

1.2.4.15 إضافة الخميرة إلى عجينة القمح Addition of Yeast to Wheat Dough

1.1.2.4.15 الإضافة المباشرة Direct Addition

يُخلط مباشرة الدقيق والماء والخميرة والملح والمواد الأولية الأخرى لتكوين العجينة.

2.1.2.4.15 الإضافة غير المباشرة Indirect Addition

تنمو الخميرة في الدرجة 25-27°م في سائل مهوّى جيداً ومخمرٍ مسبقاً وفيه دقيق وماء وبعض السكر. وبعد فترة زمنية محدودة يمزج السائل مع كتلة من الدقيق والماء والمكونات الأخرى وتكوّن العجينة بمساعدة خلاط.

ويتم في عملية الإضافة غير المباشرة والمتواصلة للخميرة إضافة بادئ سائل خاص (اسفنجي القوام)، له pH 5.0-5.3، ومحضن في الدرجة 38°م حتـــى تتطور الرائحة. ويُساق هذا السائل المتخمر الناضج الاسفنجي بصورة مستمرة وبكمية محسوبة إلى العجان الذي يتم فيه عمل العجينة.

2.2.4.15 تكوين العجينة الحامضية Sour Dough Making

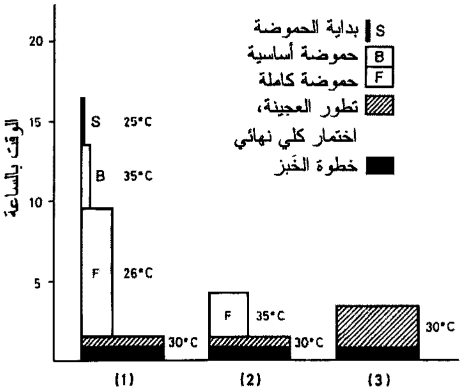
عندما تتكون العجينة الحامضية (خفض pH إلى 4.0-4.3) يكتسب دقيق الشيلم الرائحة وخواص المذاق النموذجية لخبز الشيلم (قارن 5.1.15).

يوجد في العجينة الحامضية خميرة (*saccharomycas cerevisae*، *Saccharomyes minor* وغيرها) التـــي تعد مسؤولة

رئيسية عن رفع العجينة، يضاف إليها نبيت معقد من البكتريا يسود فيها البكتريا المكونة لحمض لاكتيك *Lactabacillus plantarum*، *Lactobac. San Franceisco*، *Lactobocillus brevis*).

تحضر العجينة الحامضية بطرق مختلفة تختلف بشدة في طول المدة اللازمة (الشكل 38.15). ففي الطريقة التـي تنجز عبر ثلاث مراحل يؤخذ بالاعتبار درجة الحرارة الفضلى والرطوبة المطلوبة للخميرة والبكتريا. وتفضل الخميرة النمو في 26°م، بينما تفضل البكتريا المرغوبة النمو في 35°م.

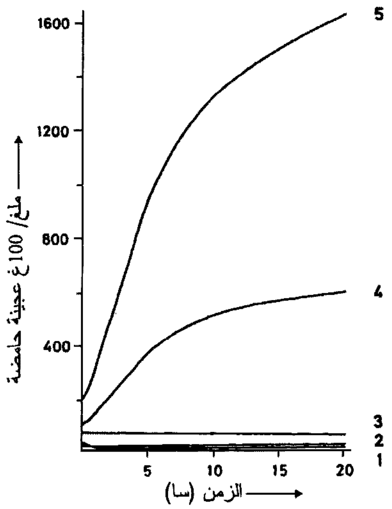
ويبدأ أولاً في طريقة المراحل الثلاث بتلقيح معلق مائي من الدقيق، وهذه هي المرحلة الأولى لطور تكدس الحموضة الكامل (الشكل 38.15). وبعد النضج تضاف كمية أخرى من الدقيق والماء ويستمر في المرحلة الثانية، وهي مرحلة الحموضة الأساسية في الدرجة 35°م، ويتابع في المرحلة الثالثة بطريقة مشابهة للمرحلة الثانية بإضافة متطلبات الحصول على الحموضة الكاملة (معلق البادئ) في الدرجة 26°م.



الشكل 38.15: الزمن اللازم لمختلف طرق تطور العجينة الحامضية (بحسب *Rothe*، 1974). 1. طريقة من ثلاث مراحل، 2. تحميض قصير، 3. استعمال عوامل تحميض العجينة.

لا يوضح الشكل 38.15 إلا شروط التحضين الأساسية. ومن المعروف أن اختلافات الحرارة التـي يتم فيها الحضن تؤدي إلى التأثير في طيف نواتج الاختمار. ففي درجة حرارة أعلى (30-35°م) يتشكل تفضيلياً حمض لاكتيك (الشكل 39.15)، وفي درجة حرارة أقل (20-25°م) ينتج مزيد من حمض لاكتيك. تسمى النسبة المرغوبة من حمض اللبن: حمض الخل "بالنسبة الاختمارية" وهي قريبة إلى 80:20. وفي وجود نسبة يرتفع فيها حمض الخل يتكون مذاق حامضي، حاد وشديد. تحدد نسبة دقيق الشيلم في الناتج النهائي كمية الشيلم الحامضي (الحموضة الكاملة) التـي يجب إضافتها إلى العجينة في مرحلة التحضير، وتبلغ هذه الكمية 35-45% في خبز الشيلم، بينما تضاف العجينة الحامضية بنسبة 40-60% (على أساس دقيق الشيلم) لخبز الشيلم الخليط. يكون نمو الخميرة مهملاً في الطريقة الحامضية القصيرة. أما في حالة الحصول على الصفة الحامضية في مرحلة واحدة، والتـي تدوم لمدة 3 ساعات، تضاف الخميرة، وعندها تغدو العجينة جاهزة للاستعمال (الشكل 38.15)، إلا أن هذه الطريقة المختصرة تحتاج إلى كمية أكبر من البادئ الذي حفظ من عجينة سابقة حامضية ناضجة. ويمكن توفير وقت إضافي باستعمال محمضات العجينة (قارن 2.5.4.15). (والشكل 38.15) توفر الطريقة الحامضية القصيرة جميع الحموض العضوية اللازمة للحصول على المذاق الحامضي في النواتج النهائية للشيلم، إلا أنه يعوزها وجود مركبات الرائحة وطلائعها التـي تتولد منها مواد الرائحة أثناء الخبز. أما في طريقة المراحل الثلاث للحصول على شيلم حامضي فيتحلمه جزء من بروتينات الدقيق بإنزيمات البروتينازات الآتية من النبيت المجهري إلى حموض أمينية حرة تدخل في تفاعلات *Maillard* خلال عملية الخبز

مؤمنة مزيداً من الرائحة الشديدة.



الشكل 39.15: تشكل الحموض في العجينة الحامضة مع الزمن بالدرجة 30°م (بحسب *Robe*، 1980)، 1. مالات، 2. بيروفات، 3. سيترات، 4. أسيتات، 5. لاكتات.

3.2.4.15 العجن Kneading

تتميز عملية العجن بالمراحل الآتية: خلط المكونات والتبييل، تطور العجينة وتلدين العجينة.

إن كمية الطاقة المدخلة في عجن العجينة وخواص العجينة وحجوم الخبيز الناتج كلها متعلقة في بعضها البعض. يمر حجم الخَبز خلال حجم أمثل اعتماداً على مدخول طاقة العجن (الشكل 40.15). ينـــزاح حجم الرغيف المثالي إلى مدخول طاقة أدنـــى مع دقيق ضعيف الغلوتين ونحو مدخول طاقة عالٍ مع دقيق قوي الغلوتين ويتوقع لهذا الحجم المثالي أن يتأثر بمحسنات الدقيق. فزيادة هذه المضافات وبخاصة أزوديكربوناميد إلى العجينة يؤدي إلى تناقص تدريجي في مدخول الطاقة اللازمة للعجن (الشكل 40.15).

تغدو العجينة أكثر رطوبة وتبدأ بالالتصاق إلى جدران الجرن وتنخفض قدرتها على الاحتفاظ بالغاز إذا زادت أو نقصت الطاقة عن المقدار الأمثل (قارن 5.2.4.15، الشكل 44.15، *14*، *56*). يحتاج تطور عجينة دقيق القمح ضعف زمن العجن الذي يحتاجه دقيق الشيلم.

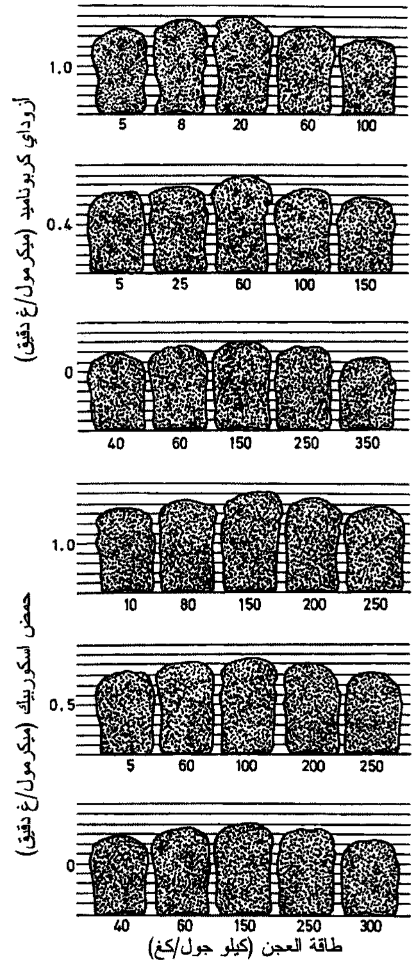
الجدول 49.15: أمثلة لشروط العجن في عمل عجينة الخبز الأبيض

مازج العجينة/عجان	السرعة (rpm)	مدة العجن (min)	حرارة العجينة[a] $\triangle T(°C)$
عجان سريع	75-60	20	2
عجان كثيف	180-120	10	5
عجان طاقة عالية	450	5-3	
خلاط	1440	1	9
خلاط	2900	0.75	14

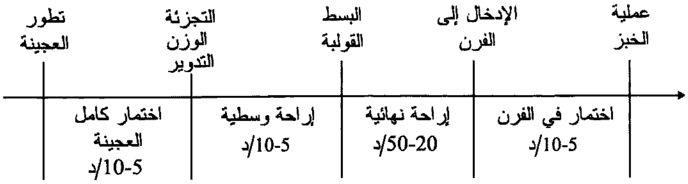
[a] ارتفاع درجة الحرارة أثناء فترة العجن

تصنف المكائن المستعملة في العجن حسب أدائها مع الزمن (سريعة، كثيفة) وعجنات وخلاطات ذات طاقة عالية (الجدول 49.15). إلا أن هذه المجموعات ليست مقسمة بدقة. يلاحظ أن مع زيادة سرعة العجن ترتفع حرارة العجين (الجدول

49.15)، وهذا ما يتطلب التبريد خلال العجن للمحافظة على درجة حرارة 22-30°م، أو المحافظة على 26-33°م في الخلاطات السريعة. وفي الحقيقة لا تقوم الخلاطات بالعجن، ولكنها تقوم بشق العجينة أو تمزيقها. وهذا يؤدي إلى خفض ثبات العجينة لدرجة أنه يمكن خبزها كخبز قوالب (تدعم جدارن القالب العجينة)، ولا تصلح لعمل خبز من عجينة تدعم نفسها.



الشكل 40.15: مدى تأثر حجم الخبز بالطاقة المستعملة في العجن. (بحسب .Frazier et al، 1979)

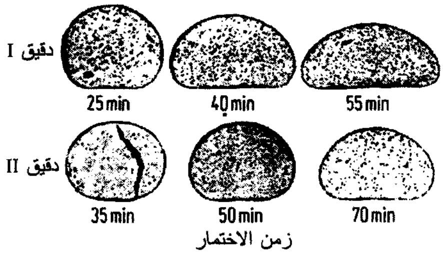


الشكل 41.15: عملية الاختمار للعجينة المرفوعة بيولوجياً في درجة الحرارة 26-32°م. (بحسب *Bueskens*، 1978)

4.2.4.15 الاختمار Fermentation

تمر العجينة خلال عدة مراحل من الاختمار بوجود الخميرة النامية، وهي عامل رفع بيولوجي (الشكل 41.15) وبعد مرور فترة اختمار أولية تقسم العجينة إلى أجزاء موزونة، بعدها تحول قطع العجينة إلى شكل كروي. يتبع ذلك اختمار قصير ثم

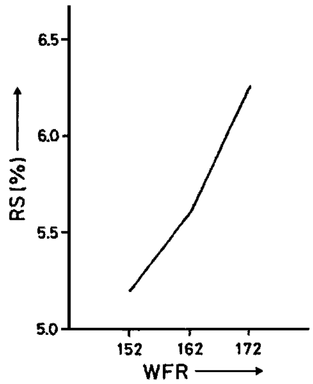
ترقيق العجينة إلى صفائح والتخمير في قوالب. وتأخذ العجينة حجمها النهائي وهي في الفرن، حيث تعطي الخميرة CO_2 والإيثانول اللذين إذا لم يذوبا في الطور المائي للعجينة يقومان بتوسيع فقاعات الهواء (10^2-10^5/مم^3) المتشكلة في العجينة خلال العجن، يزداد حجم الرغيف المربع الأبيض 4 إلى 5 أضعاف وأكثر خلال مرحلة الاختمار الأولى والمتوسطة واختمار العجينة في القالب ومن 5 إلى 7 مرات خلال الاختمار في الفرن. يختلف طول زمن الاختمار، ويعتمد على نوع الدقيق (قارن الشكل 42.15) والتوابل المضافة، وكمية الخميرة ودرجة حرارة الفرن. وتحدد خصائص الدقيق مدى تحمل الاختمار، أي الحد الأدنى والأعلى لمدة الاختمار بعدها يجب إيقافه ووضع العجينة في الفرن. أن تخمر العجينة ذات الدقيق الفقير بالغلوتين سريع، ومدى تحملها للاختمار منخفض.



الشكل 42.15: تأثير مدة الاختمار على نتائج الخبيز (خبز مزيج شيلم بنوعي دقيق يختلفان بجودة الخبيز، بحسب *Bueskens*، 1978).

يمكن تقصير خطوة الاختمار الرئيسية للعجينة (قارن 41.15) بعجن العجينة بقوة أو مع دمج مضافات سريعة التأثير (مثل مزيج من برومات حمض إسكوبيك وسيستئين) إلى العجين. وهذا ما يوفر بنية عجينة مفضلة قادرة على استيعاب كمية كبيرة من الخميرة. وهذا هو أساس طريقة "لا وقت" لتكوين العجينة، التي توفر تدفقاً مستمراً من العجينة.

في عمليات الخبز المستمرة، يتحقق وقت الراحة اللازم أثناء عجن العجينة (الاختمار المتوسط والنهائي) في غرف الاختمار حيث تمر أشكال العجينة المستريحة بسرعة معينة خلال هذه الغرف.



الشكل 43.15: تأثر محتوى السكر المرجع في لب خبز القمح بكمية الماء في العجينة (بحسب *Doerfner* and *Wassermann*، 1971)

نسبة الدقيق للماء (WER) = $\frac{(\text{ماء + دقيق}) \times 100}{\text{دقيق}}$

RS: سكر مرجع معبراً عنه كمالتوز.

5.2.4.15 الأحداث الداخلة في تكوين العجينة وتقويتها
Events Involved in Dough Making and Dough Strengthening

1.5.2.4.15 تكوين العجينة Dough Making

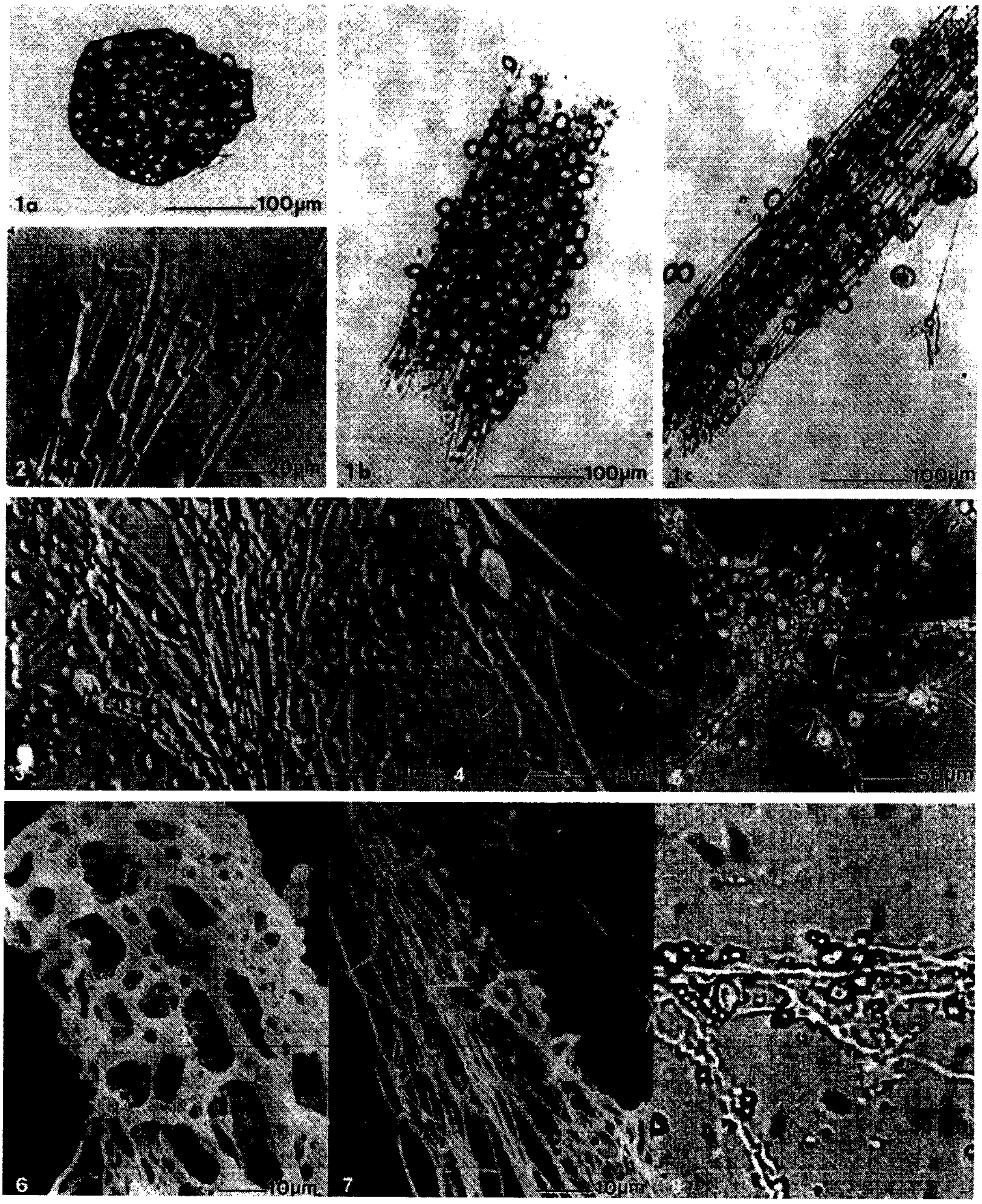
تحضر عجينة الخبز بمزج الماء والدقيق (30:70 وزن/وزن). ويعتمد قبط كمية الماء على نوع الدقيق الذي يحدد مسبقاً معظم التفاعلات اللاحقة. فإذا أخذ الدقيق كمية كبيرة من الماء انعكست في سهولة حركة جميع المكونات الداخلة في التفاعلات، مثل التدركات الإنزيمية للنشا إلى سكريات مرجعة (الشكل 43.15).

أوضحت الملاحظات على تطور عجينة القمح بالمجهر الالكترونـــي الماسح أو المجهر الضوئي حدوث تتابع تغيرات قسرية في ترتيب بروتينات الدقيق غير الذوابة في الماء.

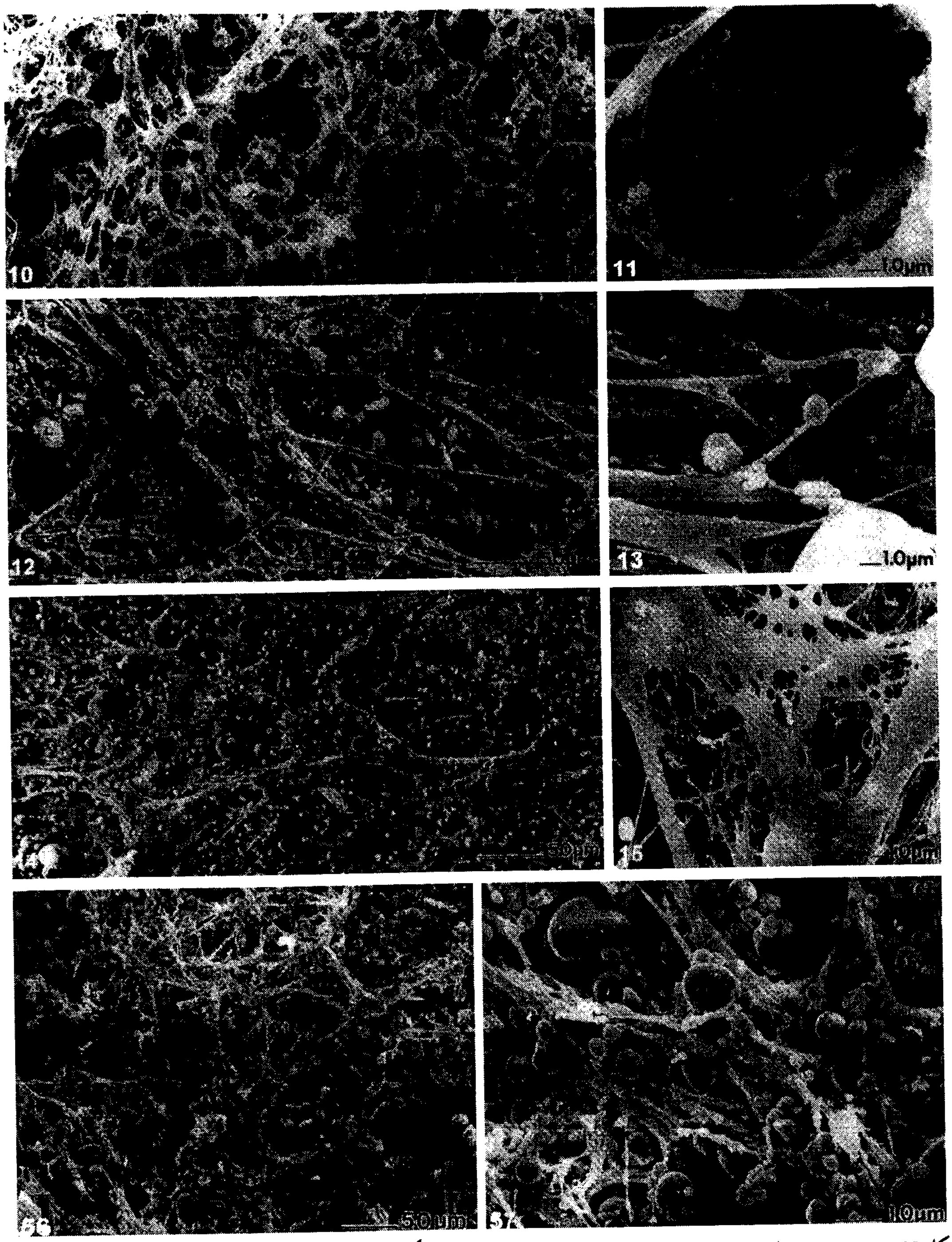
فعندما نستعمل المجهر الضوئي لرؤية جسيمات دقيق القمح تحت الماء لا نرى عملياً ولا نميز بنية بروتينية (الشكل *1a* 44.15) ومع تحريك الجسيمات وشدها باتجاه واحد عن طريق تحريك غطاء الشريحة الزجاجي على الشريحة المجهرية تظهر للعيان طيقان عديدة من البروتين مغروز فيها حبيبات النشا. وهذه الطيقان موجّهة في اتجاه التمدد (*1c, 1b*) وملتصقة جزئياً إلى الزجاج في نهاية واحدة (*2*). وإذا حركنا غطاء الشريحة الزجاجي حركات دائرية تنضغط طيقان البروتين ذات البعدين ويتحرر النشا بمعظمه (*3* و*4*). ونتيجة لكون البروتين ذا صفة دبقة تتجمع الطيقان بسهولة إلى هيئة كرة عند الاستمرار في التحريك الدائري. والطريقة الأخرى لتمثيل بنية البروتين هي انتشار جسيمات الدقيق على سطح الماء (*5*)، حيث تنمو طيقان البروتين شعاعياً من جسيمات الدقيق خلال تميهها وتتصل مع بعضها بطبقات بروتينية مؤدياً ذلك إلى انحنائها. وبعد التمكن من تثبيت هذه البنيات تزال بصورة انتقائية طبقات البروتين باستعمال 60% ايثانول وبذلك تفقد الطيقان بناؤها المشدود (*8*). توجد الغليادينات الذوابة في الإيثانول والغلوتينيات غير الذاوبة التـــي تأخذ شكل طيقان منفصلة عن بعضها، ويحتمل وجودهما كذلك حتـــى في حبات القمح. وعند وضع دقيق تحت المجهر الالكترونـــي الماسح واستخدام التكبير العالي تبدو جسيماته بعد إزالة النشا بالإميلاز وكأنها اسفنجة من البروتين (*6*) سبق وأن غمست فيها حبيبات النشا. يظهر الشد في اتجاه واحد نحو الطيقان (*7*). ويوجد في العجينة بنيات غلوتين مشابه لما في الجسيمات الدقيقة، سيما وأن البروتينات تشكل تجمعات مختلفة، تتصف بأنها أكثر مقاومة للتمزق عند تعرضها لمعاملة ميكانيكية قوية. ففي الحبات الناضجة الجافة تخزن بروتينات الغلوتين كجسيمات في خلايا الأندوسبرم. ويبلغ قطر هذه الجسيمات 1-10 ميكرومتر، حسب طراز القمح. ويمكن لهذه الجسيمات أن تنصهر مع بعضها في الخلايا معطية تجمعات يصل قطرها إلى 50 ميكرومتر. ففي بداية عملية العجن تتميه الجسيمات مع التجمعات وتشكل بنيات تشبه الشبكة (*10*) كنتيجة لخواصها التماسكية. وتملك بروتينات الغلوتين خواص تماسكية استثنائية بسبب محتواها العالي من غلوتامين، مما يسمح بتشكيل جسور هيدروجينية لا تعد. تؤدي العملية الميكانيكية في العجان إلى جعل البروتينات بتماس قوي من بعضها مما يجعلها تتكدس بشبكات أكبر (*12*). توجد في العجينة قوى قص قوية بسبب الكمية المنخفضة للماء الحر. وهكذا تمزج البروتينات مع مكونات الدقيق الأخرى وتتفاعل معها، وهذا يشبه ما يحدث في مطحنة الكرات. ومع زيادة زمن العجن تزداد قوة التفاعل بين بروتينات الغلوتين، مما يكون بنيات كثيفة أكثر فأكثر (*14*) حتـــى تصل مقاومة العجن إلى حدها الأقصى، وعندها تقاس باستعمال فارينوغراف. وكنتيجة لارتفاع محتوى النشا (70% في العجينة) الذي يتوزع بصورة متجانسة في العجينة تحافظ البنيات التـــي تشبه الشبكة على رقتها الشديدة (الشكل a46.15). ومع الإفراط في العجن تتهدم جزئياً البنيات السابقة (*56*)، وهذا بدوره يؤدي إلى إضعاف الوظيفة الداعمة للغلوتين.

أما إذا تمدد الغلوتين في الاتجاهين يتكون غلاف رقيق يبدأ بالتثقب (*15*)، ومع زيادة الراحة تتشكل طيقان مستديرة قدر

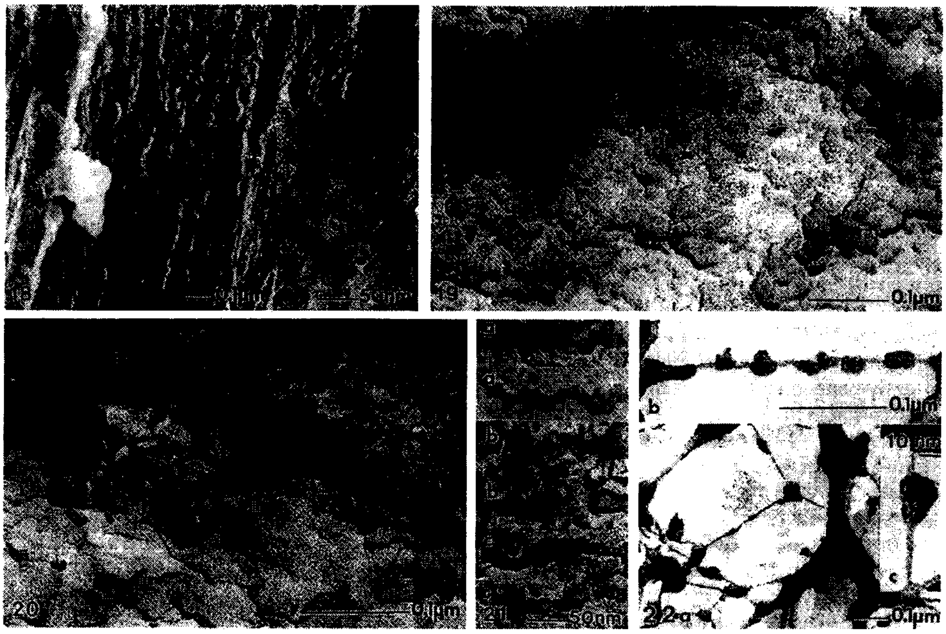
الإمكان، ذات طاقة أقل من تلك الطاقة الموجودة في الأغشية الرقيقة لانخفاض مساحة سطحها. وهيكل الغلوتين المتصل مع بعضه الذي تشكل وفق السابق هو المسؤول عن سعة احتباس الغاز في عجينة القمح، وفي الحقيقة فإن الطيقان الثخينة قدر الإمكان التـــي يسهل تمددها في وجود ضغط من غازات الاختمارلها فائدة لثبات العجينة.



الشكل 44.15: *1-5 مجهر ضوئي. 1a*: جسيمات دقيق افرادية في الماء. *1b*: جسيمات دقيق، مسحوبة قليلاً بتحريك الغطاء الزجاجي، *1c*: جسيمات دقيق، مسحوبة بشدة. *2*: خيوط (طيقان) بروتين مسحوبة أحد طرفيها ملتصقة بالزجاج. *3*. شبكة خيوط بروتين بعد سحب جسيمات الدقيق في الاتجاهين. *4*: غشاء بروتين (السهم) منحنـــي بين طيقان البروتين، *5*. جسيمات دقيق مشدودة على سطح الماء. غشاء بروتين بين خيوط بروتين منحنية (الأسهم). *6-17*، *57-56*: *مجهر الكترونـــي ماسح*، *6*: جسيمات دقيق غير ممتدة، الثقوب ناتجة من إزالة النشا إنزيمياً. *7*. جسيمات دقيق ممتدة بعد إزالة النشا، *8*. تحضير مفرود، (*5*) غسيل 60% ايثانول.



الشكل 44.15: (تابع) *10*: العجينة بعد إزالة النشا بإضافة الماء، بدون عجن، عملياً غير مشدودة، شبكة بروتين متصلة. *11*: تفاصيل من *10*. *12*: عجينة معجونة مع شبكة مشدودة. *13*: تفاصيل من *12*، بداية تشكل غشاء يبين خيوط البروتين. *14*: عجينة معجونة مثالياً. *15*: تفاصيل من *14* مع غشاء بروتين مثقب جزئياً. *56*: عجينة مبالغ في عجنها مع خيوط بروتين قصيرة غير منتظمة. *57*: تفاصيل من *56*.



الشكل 44.15: (تابع) *18-22*: مجهر الكتروني مرسل. *18*: خيوط بروتين غلوتين مسحوبة قليلاً مع سطح خشن، ومقطع مكبر. *19*: طاق بروتين مسحوبة أكثر وسطح ناعم بالمقارنة مع *18*. *20* بنيات تشبه الصفيحات على غشاء غلوتين مسحوب بشدة. *21* خيوط بروتين في فلم غلوتين a) الماء، b) محلول ثلاثي إتيل أمين، c) محلول ثنائي ثيو أريثريتول، *22*: a) ليفات بروتين مسحوبة جداً وذات سماكة، c,b) مكبرة.

يمكن أن نرى بمساعدة المجهر الالكتروني المرسل وفي تكبير عال أن سطح الطيقان البروتينية غير المشدودة ذات بنية كروية غير منظمة (*18*). وعند غسل الغليادين بكمية زائدة من الماء وإزالته تتكون هذه الطيقان بصورة رئيسية من غلوتينين. أما عند شدها في الاتجاهين يستوى السطح الكروي فيها (*19*) وتظهر أشكال تشبه الصفيحات (*20*)، تتوضع متوازية لمستوى الشد وذات سماكة أقل من 10 نانومتر. ويحتمل أن تكون بنيات السطح الكروية شديدة التشابك مكونة من بروتينات ذات طيقان غير مطوية تسبب ضغوطاً ميكانيكية ومثبته على شكل طبقات متوضعه فوق بعضها بسبب التداخلات ما بين الجزيئات.

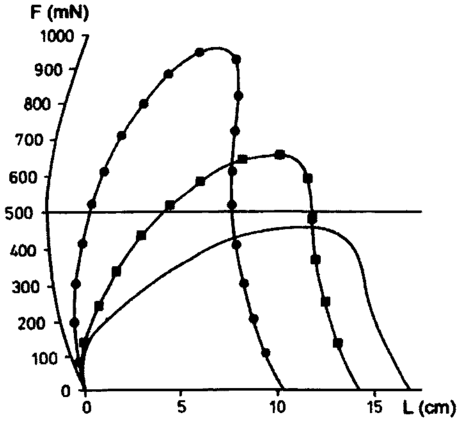
ولهذه الخيوط البروتينية قطر 10-30 نانومتر وكلها تبدو متشابهة، بغض النظر عن نمط تحضيرها، أي سواء في الماء (*21a*)، أو في ثلاثي اتيل أمين (*21b*) أو في محلول ثنائي ثيواريثريتول (*21c*). يسبب الشد في اتجاه واحد لخيوط البروتين الإفرادية حيث تتمدد جزئياً إلى ليفات ذات قطر 3 نانومتر فقط بعد تثبيتها نتيجة ترسيب طيقان بخار المعدن (*22a, b, c*).

يمكن تلخيص تشكل العجينة اعتماداً على صور المجهر كالتالي: تتكون جسيمات الدقيق الإفرادية من كتلة بروتين أسفنجية مطمور فيها النشا. وبعد إضافة الماء تتحول كتلة البروتين إلى أن تصبح دبقة مما يدفع بجسيمات الدقيق إلى تشكيل بنية مستمرة عند العجن. وفي نفس الوقت تتمدد كتلة البروتين وتشكل أغشية البروتين في نقاط تشعب الطيقان. وإن أغشية البروتين هي عنصر بنيوي سائد في العجينة التـي تعجن بطريقة مثالية مفضلة ويجب أن تساهم في سعة احتباس الغاز. ويسبب العجن الزائد إلى زيادة ثقوب في طيقان البروتين مع الميل إلى تشكل طيقان بروتين غير منتظمة وقصيرة، وهي من خصائص فرط العجن.

2.5.2.4.15 تقوية العجينة Dough Strengthening

تعجن عجينة القمح على أفضل صورة وتضغط وتدور أو تشكل بعد فترة استراحة تصل إلى 3 دقائق مثلاً أو أطول من

ذلك. والعجينة السابقة خضعت لقوى شد ضعيفة نسبياً مقارنة مع قوى العجن. وهي حالة تزداد فيها مقاومة العجينة للتمدد عند إجراء اختبارات الشد التـــي تظهر في مخطط التمدد extensograph (الشكل 45.15).



الشكل 45.15: اختبارات قوة الشد لعجينة مصنوعة من دقيق قمح طراز سواسون (بحسب *Kieffer* and *Stein*، 1999). العجينة بعد 45 دقيقة استراحة بدون قص (■–■). عجينة معرضة للقص بعد 135 دقيقة (●–●). عجينة بدون قص بعد 135 دقيقة (—).

توضح الدراسات المجهرية عدم حدوث مزج بين النشا والغلوتين، في حين يتوزع النشا والغلوتين بصورة متجانسة في العجينة الطازجة (الشكل a46.15). نجد أن الغلوتين يسترخي في مرحلة الراحة التالية ليتقلص إلى شكل جزر تكاد تتصل ببعضها قليلاً (الشكل b46.15)، وهذه الجزر لا تلبث عند القص (الشكل c46.15) أن تتكدس مشكله شبكة مكونة من طبقات غلوتين سميك، حيث تعتمد شدة هذا التأثير على طراز القمح. ففي الطرز ذات الغلوتين الضعيف يتوزع الغلوتين بنعومة وتجانس بعد القص ويشكل شبكة ضعيفة. تعود أسباب عدم مزج النشا مع الغلوتين إلى ميل بروتينات الغلوتين إلى التكدس عبر التداخلات ما بين الجزيئات أي عبر جسور الهيدروجين والتداخلات الكارهة للماء. يحتوي الشيلم بروتينات غلوتين بكمية أقل مما في القمح وهذا ينعكس عند تشكل العجينة حيث تحجب البنتوزانات البروتينات عن التكدس وبالتالي لا يتشكل شبكة غلوتينية.

تبين تجارب الخبز أن ثبات العجينة خلال الاختمار هو أفضل، وأن شكل الخبز يميل إلى أن يكون دائرياً وحجمه أكبر إذا حدث عدم مزج واضح بين النشا والغلوتين بسبب تطبيق القص في العجينة.

الجدول 50.15: مدة الخبز ودرجة الحرارة.

منتج الخبز	الوزن (غ)	مدة الخبز (د)	درجة حرارة الفرن (°م)
خبز مستدير ومنتجات خبز مستديرة وصغيرة	45	20-18	250-240
خبز قمح (عجينة رفعها ذاتي)[a]	500	30-25	240-230
خبز قمح (خبز بالقوالب)[b]	500	40-35	240-230
خبز قمح (عجينه ورفعها ذاتـــي)	1000	50-40	240-220
خبز خليط شيلمي (عجينة رفعها ذاتي)	1500	65-55	250-200
خبز شيلم (عجينة رفعها ذاتي)	1500	70-60	260-200
خبز الأرز (خبز قوالب)	3000	16-14	180-100

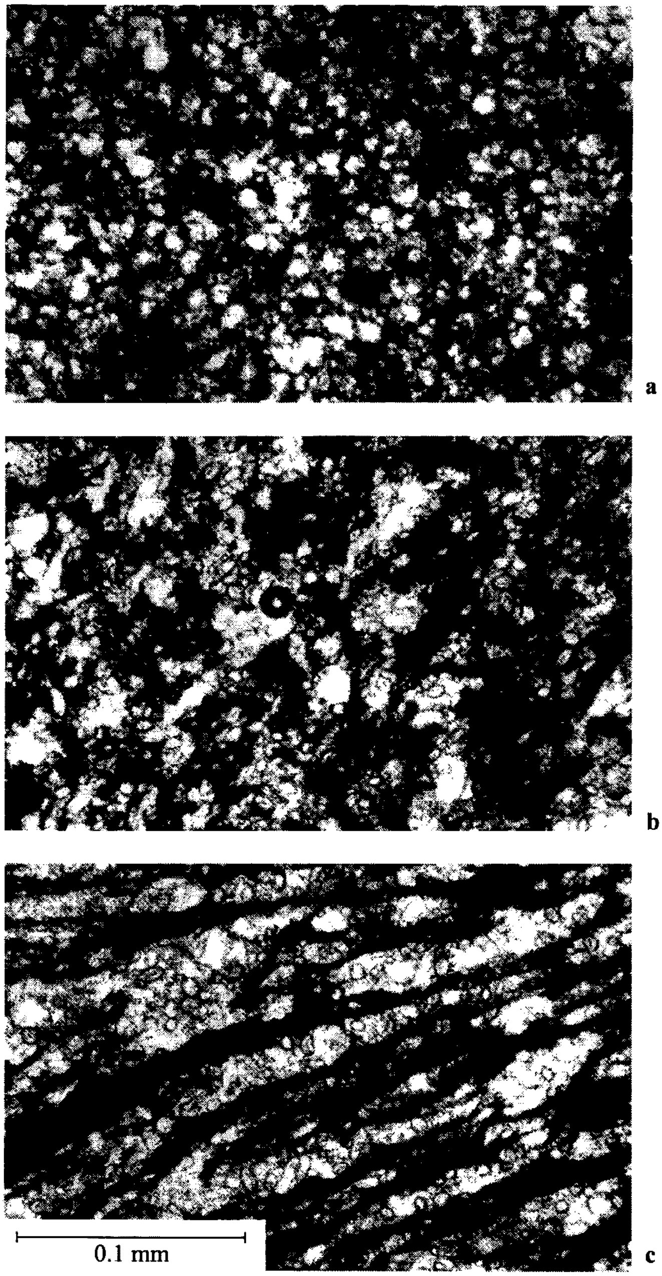
[a] خبز هيرث

[b] خبز قوالب

3.4.15 عملية الخبز Baking Process

1.3.4.15 الشروط Conditions

يختصر الجدول 50.15 درجة حرارة الفرن وزمن الخبز لبعض المنتجات الخبيزية، ما عدا خبز الشيلم والخبز الناتج من مزج الشيلم، حيث تشذ عن القيم الواردة في الجدول السابق، وتعرض قبل خبزها إلى درجة حرارة مرتفعة، مثل 400°م لمدة 1-3 دقائق، ثم توضع بعد الخبز في 150°م (لمعرفة التأثير في الجودة انظر الجدول 51.15). يستعمل في العملية المستمرة فرن من نوع النفق مع مسخنات ناشرة للحرارة، وغالباً ما يستعمل شريط ناقل ذو قضبان متوازية.



الشكل 46.15: مقاطع مجمدة (سمكها 40 ميكرومتر) لعجينة مصنوعة من دقيق سواسون (بحسب *Kieffer* and *Stein*، 1999).
a) عجينة معجونة طازجة، b) عجينة مرتاحة 45 دقيقة، c) عجينة بعد 185 دقيقة ومعرضة للقص.

يحدث في الفرن ذي درجات الحرارة المبينة في 50.15 نقل بطيء للحرارة في العجينة يؤدي إلى تدرج الحرارة من 200←120°م نحو الداخل، من قشرة قطعة العجين إلى داخلها. وفي نهاية الخبز تصل درجة الحرارة داخل المنتج إلى 96°م. وقد وجدت درجة حرارة عالية حتـــى 106°م عندما تغدو القشرة قادرة على مقاومة ارتفاع ضغط البخار الداخلي. ويتبخر الماء في منطقة القشرة فقط خلال خبز العجينة. ينتشر الماء نحو مركز الخبز ويعطي اللب الطازج محتوى رطوبة أعلى من العجينة. يؤثر تركيز البخار في الفرن على نتائج الخبز، وعادة ما تزود معظم الأفران بمولد بخار لضبط رطوبة الفرن.

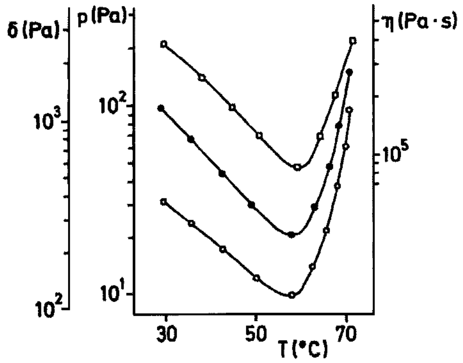
ويتوقع في الخبز حدوث فقد في الوزن نتيجة لتبخر الماء خلال تشكيل القشرة. ويعتمد مدى مقدار الماء على شكل وحجم الرغيف المخبوز ويتراوح بين 8-14% من وزن العجينة الطازجة.

الجدول 51.15: تأثير مدة الخبز ودرجة الحرارة على جودة خبز طحين شيلم كامل.

مدة الخبز (دقيقة)	90	180	270
درجة الخبز (°م)	240-210	210-185	185-160
حجم الخبز (ملم)	142	142	140
قوة القشرة (ملم)	4	5	6
المذاق	خام عطري قليلاً	عطري	عطري شديد

2.3.4.15 التغيرات الكيميائية والفيزيائية–تشكيل اللب Chemical and Physical Changes-Formation of Crumb

يتغير القوام الرغوي للعجينة إلى القوام الإسفنجي للب بعملية الخَبْز، ويدخل في هذا التحول العمليات الآتية.



الشكل 47.15 اللزوجة (η, □–□) وقوة الشد (δ, o–o) لعجينة القمح مع الضغط (p, •–•) في فقاعات الغاز كتابع لدرجة الحرارة خلال عملية الخبز. (بحسب *Bloksama*، 1990).

تنتج الخميرة حتـــى الدرجة 50°م CO_2 والايثانول بمعدل سرعة يزداد عما بدأ به، وبنفس الوقت يتبخر الماء والإيثانول ومع CO_2 المتحرر تؤدي كل ذلك إلى توسيع فقاعات الغاز الموجودة ومؤدياً إلى زيادة حجم منتجات الخبز. وبصورة موازية لما سبق، تتناقص لزوجة العجينة بسرعة في مجال درجة الحرارة المنخفض وتصل إلى حدها الأدنـــى عند 60°م، ثم تزداد فجأة (الشكل 47.15) مع ارتفاع الحرارة. وتتسبب الزيادة في اللزوجة من جهة من انتفاخ النشا المترافق مع تحرير الأميلوز، ومن جهة أخرى من تمسخ البروتين. وتنتج هذه العمليات زيادة شديدة في إجهاد الشد للعجينة وفي الضغط داخل فقاعات الغاز في درجة الحرارة فوق 60°م (الشكل 47.15) حيث تمهد الأغشية الطريق وتغدو نفوذه، مما يؤدي إلى هروب CO_2 وبخار الماء والايثانول، وهذا يؤدي إلى تناقص ضعيف في الحجم حتـــى يتمسخ البروتين مترافقاً مع انتفاخ وتهلم جزئي للنشا جميعها تشكل إطار لب ثابت، محتوي على ثقوب يصل أصغر قطر فيها إلى 3 ميكرومتر. ومن متطلبات نواتج الخبز ذات الحجم

الكبير والثقوب الدقيقة المتجانسة هو وجود أغشية رقيقة الجدار تستطيع أن تتحمل ازدياداً كبيراً في درجة الحرارة عند الشد وبدون أن تتحول إلى سطح نفوذ للغاز. ويعد وجود كمية كبيرة نسبياً من غلوتلين ذي وزن جزيئي مرتفع ضمن الغلوتين له تأثير نافع ومفضل. إذا صُنعت العجينة من طرز قمح فقيرة بخواصها الخبزية تغدو نفوذة للغاز في درجة حرارة منخفضة نسبياً ويبقى حجم الخبيز الناتج منخفضاً، لاعتماد مدى انتفاخ النشا على الماء المتاح، لأنه يغلب على الماء في العجينة أن يبقى مرتبطاً بالبرولامينات والغلوتيلينات والبنتوزانات، فجزء منه يغدو متاحاً لانتفاخ النشا خلال الخبز. وتؤدي محدودية انتفاخ النشا إلى لب قصيم، بينما يعطي الانتفاخ الشديد لباً دهنياً أو صمغياً.

وبعكس ما يطرأ على اللب من تغيرات تتهلم حبيبات النشا على سطح القشرة بكاملها تقريباً، وهي حالة خاصة تكون فيها رطوبة الفرن عالية، أي، عندما يحدث الخبز مباشرة تحت مصدر للبخار. وقد بينت التحريات التـــي جرت على مزائج من النشا والغلوتين التـــي أضيف إليها عامل الاستحلاب ستاريل-2-لاكتات حدوث نقل للشحوم من الغلوتين إلى النشا خلال تسخين المزيج فوق الدرجة 50°م (الجدول 52.15). ويبدو ظاهرياً أن الانتفاخ الشديد وتهلم حبيبات النشا الذي يحدث فوق 50°م (الجدول 4.20) قد شجع على ارتباط الشحوم بها.

الجدول 52.15: تأثير درجة الحرارة على ستاريل-2-لاكتات (SSL) المرتبط في مزيج غلوتين ونشا[a].

درجة الحرارة المئوية	SSL الحر[b]	SSL المرتبط إلى[b]	
		غلوتين	نشا
30	22.0	64	14
40	20.0	66	14
50	22.0	62	16
60	20.0	6	64
70	16.0	6	78
80	12.0	8	80
90	12.0	2	86

[a] مزيج من 17.9 غ نشا و2.7 غ غلوتين و0.103 غ SSL.

[b] القيم كنسبة مئوية من SSL الكلي.

الجدول 53.15: الحجوم النوعية[a] للخبز

نوع الخبز	مل/غ
خبز التحميص	4.0-3.5
خبز أبيض	3.7-3.3
خبز أبيض مزيج[b]	3.0-2.5
خبز شيلم مزيج[b]	2.6-2.1
خبز شيلم	2.4-1.9

[a] الحجم النوعي = الحجم/الوزن

[b] قارن الجدول 36.15

إن الحجم النوعي للخبز الأبيض أعلى مما في خبز الشيلم (الجدول 53.15). لأن لب الشيلم أقوى وأقل مطاطية، مما يقترح أن البنتوزانات غير قادرة على التعويض كاملاً عن نقص جودة القوام لبروتينات الشيلم (قارن 5.1.15). يسرع تسخين العجينة التفاعلات الإنزيمية أي يسرع تدرك النشا (قارن 4.2.4.15). ولكن هذه التفاعلات إذا تعرضت لدرجة أعلى من المثلى (3.4.5.2) تتثبط نتيجة لتمسخ الإنزيم.

تُفقد مجموعات فيتامين B بدرجات مختلفة خلال الخَبز. فيبلغ فقد الفيتامين في الخبز الأبيض 20% (نموذج الطحين 550)

إلى 50% (الطحين 1150)، من 6-14% للرايبوفلافين و0-15% للبيرودوكسين.

يتعرض الجزء الخارجي للعجينة إلى حرارة مرتفعة نسبياً مما يؤدي إلى تدرك النشا إلى ديكسترينات وسكريات أحادية وثنائية، ويحدث أيضاً كرملة وتفاعلات اسمرار لا إنزيمية، معطية الخبيز الحلاوة ولون القشرة. وتعتمد سماكة القشرة على درجة الحرارة وزمن الخَبْز (الجدول 51.15) ونوع منتجات الخبز (54.15). يعطي الجدول 55.15 تركيب بعض أنواع الخبز.

الجدول 54.15: نسب اللب والقشرة في مختلف أنواع الخبز.

نوع الخبز	اللب (%)	القشرة (%)
خبز صغير مدور (50 غ)	72.5	27.5
خبز أبيض فرنسي	68.5	31.5
خبز أبيض مخبوز في القالب	75.0	25.0
خبز أبيض (عجينة رفع ذاتي، 500 غ)	73.8	26.2
خبز شيلم (مزيج عجينة رفع ذاتي، 500 غ)	73.3	26.7
خبز شيلم مزيج (مخبوز في قالب، 1000 غ)	84.5	15.5

3.3.4.15 الرائحة Aroma

1.3.3.4.15 قشرة الخبز الأبيض White Bread Crust

تنشا المواد التــي تعطي الرائحة الخاصة برغيف الخبز الفرنسي المعروف باسم باغيت baguette من القشرة (الجدول 56.15)، ويعطي الجدول 57.15 مركبات الرائحة في الرغيف. وضمن طراز الرائحة الناتجة يعطي مركب 2-أستيل-1-بيرولين مسحة التحميص في الرائحة وتعطي ألدهيدات *Strecker*، ميتيل بروبانال، 2- و3-ميتيل بوتانال انطباع المولت. وتعد المركبات (E)-2-نونينال و1-أوكتين-3-أون مسؤولة رئيسية عن الانطباع الدهنـــي.

الجدول 55.15: التركيب الكيميائي لبعض أنواع الخبز.

الخبز	ماء	بروتين (N×5.8)	الكربوهيدرات المتاحة للهضم	ألياف لغذاء	شحوم	معادن
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
خبز أبيض	38.3	7.6	49.7	3.2	1.2	1.6
خبز أبيض مزيج	37.6	6.2	47.7	4.6	1.1	1.5
خبز شيلم مزيج	39.3	6.4	43.7	6.1	1.1	1.8
خبز شيلم	38.1	6.2	45.8	6.5	1.0	1.6
خبز كامل حبة الشيلم	42.0	6.8	38.7	8.1	1.2	1.5
خبز قشرة	7.0	9.4	66.1	14.6	1.4	2.3

الجدول 56.15: بروفيل الرائحة لخبز باغوت بعد ساعة إلى أربع ساعات[a].

جودة الرائحة	شدة[b] الرائحة بعد 1 ساعة	4 ساعات
محمص	1.8	1.9
مولتـــي	1.9	0.4
حلو	1.2	0
دهنـــي	1.0	2.3

[a] برِّد الباغيت بعد إخراجه من الفرن في درجة حرارة الغرفة لمدة ساعة وغلف بالألمنيوم وخزن بدرجة حرارة الغرفة لمدة 3 ساعات أخرى.

[b] قومت شدة جودة كل نوع من الرائحة من 0-3 (أقوى). متوسط خمسة من المقيمين.

ولكن رائحة الباغيت ليست ثابتة، فيمكن أن تتغير بعد أربع ساعات من خبزها، حيث يتناقص الانطباع الحلو والمولتـــي من ضمن طراز الرائحة تناقصاً كبيراً ويسود الانطباع الدهنـــي (الجدول 56.15). وسبب هذه التغيرات راجع إلى وجود اختلافات في سرعات تبخر مركبات الرائحة. ولتحديد هذه السرعات يلجأ إلى جمع مركبات الرائحة المتطايرة خلال 15 دقيقة من الوقت الوارد في الجدول 58.15 وقياسها. توضح النتائج في الجدول 58.15 أن سرعات تبخر الألدهيدات التـــي لها رائحة المولت ميتيل بروبانال و2- و3-ميتل بوتانال، تتناقص باستمرار وفق تغيرات طراز الرائحة. وتشير النتائج إلى أن مركبات الرائحة التـــي تعطي الرائحة الدهنية، (E)-2-نونينال أكثر قابلية للكشف مع الزمن. وربما يعود سبب زيادة شدة الانطباع الدهنـــي، إلى ارتفاع سرعة تبخر (E)-2-نونينال (الجدول 58.15)، إلى تدرك هيدروبيروكسيدات العائدة لحمض لينولييك المتشكلة خلال الخبيز. يتبخر 2-أستيل-1-بيرولين بصورة متجانسة (الجدول 58.15)، في حين أن شدة انطباع التحميص ثابتاً خلال التخزين لمدة 4 ساعات (الجدول 56.15). ويبين الجدول 59.15 فقد هذه الرائحة مع قشرة الخبز الأبيض في التخزين الطويل.

الجدول 57.15: مركبات النكهة لقشرة الباغيت[a]

قيمة الرائحة[b]	تركيز (µg/kg)	المركب
31	1750	Methylpropanal
18	962	2-Methylbutanal
26	335	3-Methylbutanal
107	29	Methional
59	5.1	Dimethyl trisulfide
203	1320	2,3-Butandione
2191	16	2-Acetyl-1-pyrroline
19	3.2	2-Ethyl-3,5-dimethylpyrazine
7	214	Hexanal
150	6.6	1-Octen-3-one
164	87	(E)-2--Nonenal
21	56	(E,E)- 2,4-Decadienal

[a] برِّد الباغيت بعد إخراجه من الفرن في درجة حرارة الغرفة لمدة ساعة بعدها فصلت القشرة وجمدت بالنتروجين السائل وحللت.

[b] على أساس عتبة الرائحة للمركب مع النشا.

تتأثر الرائحة بقائمة المكونات وتتأثر أيضاً بالاختمار، فمثلاً تزداد ألدهيدات *Strecker* في حين تتناقص الألدهيدات الناتجة من فوق أكسدة الشحوم إذا نضجت (خُمرت) العجينة في درجة حرارة منخفضة (الجدول 60.15). فزيادة زمن العجن والزيادة الناتجة من درجة حرارة العجينة تؤدي إلى تناقص في ألدهيدات Strecker في القشرة (الشكل 48.15).

الجدول 58.15: تركيز مركبات النكهة في الفراغ الرأسي للباغيت كتابع للتخزين في درجة حرارة الغرفة[a].

التركيز (نانوغرام/ل هواء) بعد			مركبات النكهة
4 ساعة	2.5 ساعة	1 ساعة	
400	536	830	Methylpropanal
170	230	320	2-Methylbutanal
68	85	150	3-Methylbutanal
670	705	980	2,3-Butandione
3.7	3.3	3.7	2-Acetyl-1-pyrroline
254	237	216	Hexanal
44	36	28	(E)-2-Nonenal
6.6	6.5	7.8	(E,E)-2,4-Decadienal

[a] يتعين التركيز بجمع الهواء فوق الباغيت لمدة 15 دقيقة.

الجدول 59.15: التناقص (%) في 2-أستيل-1-بيرولين في قشرة الخبز الأبيض خلال التخزين

الزمن (ساعة)	2-أستيل-1-بيرولين
0	0
3	46
24	77
168	89

الجدول 60.15: تأثير مدة الاختمار ودرجة الحرارة في تركيز مواد الرائحة في قشرة الباغيت[a].

مادة النكهة	التركيز (ميكروغرام/كغ)	
	باغيت I	باغيتII
2-Acetyl-1-pyrroline	16	14
Methylpropanal	1733	4331
2-Methylbutanal	1147	1487
3-Methylbutanal	426	680
Methional	31	49
1-Octen-3-one	3.8	2.1
(E)-2-Nonenal	61.8	40.4

[a] العجينة I خمرت لمدة 2 ساعة 40 دقيقة بالدرجة 26°م. العجينة II لمدة 2 ساعة في الدرجة 22°م ثم لمدة 18 ساعة بالدرجة 4°م.

2.3.3.4.15 لب الخبز الأبيض White Bread Crumb

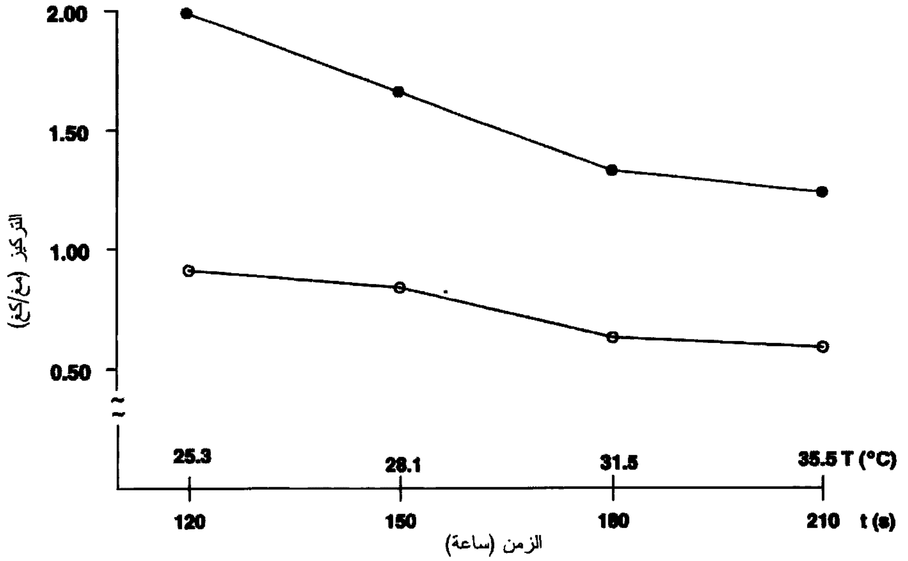
ميزت المركبات الآتية عند استعمال تحليل التخفيف على أنها أكثر المركبات أهمية للرائحة المتطايرة من لب الباغيت: 3-ميتيل بوتانول، 2-فينيل ايثانول، ميثيونال. (E)-2-نونينال، (E,E)-4,2-ديكادايينال. إن مركبات الرائحة التـــي تعطي الانطباع العطري الشديد قد تم تحريها عند مقارنة نوعين من خبز الباغيت، حضرت عجينتها وخمرت بطريقتين مختلفتين. فالباغيت الأول له رائحة شديدة سارة، ولكن الثانـــي يعطي انطباعاً ضعيفاً مع رائحة زنخة. وفي الجدول 61.15 تراكيز 2-فينيل ايثانول و3-ميتيل بوتانال، اللذان يملكان رائحة زهرية شديدة وكحولية، ويوجدان بتراكيز أعلى في الباغيت الأول من الثانـــي. إن التركيز العالي لحمض 3,2-متيل بيوتريك (له رائحة عرق الجسم) في II يعطي عيب الرائحة الزَنخة. وإن التركيز المنخفض للخميرة في العجينة الأولية السائلة التـــي تحوي فقط 1.5% من العجينة النهائية I مقارنة مع 4.6% من العجينة II هو

الجدول 61.15: مركبات النكهة في لب الخبز الأبيض – مقارنة نوعين من الخبز خاضعين لاختلاف في صناعة العجينة[a].

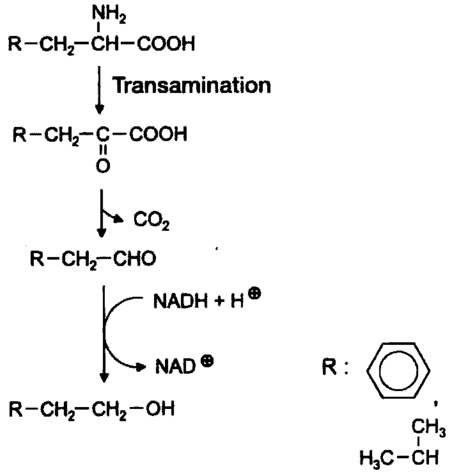
المركب	التركيز ((µg/kg))	
	خبز I	خبزII
2-Phenylethanol	11.8	2.87
3-Methylbutanol	18.1	9.7
2-/3-Methylbutyric acid	0.55	1.5

[a] المكونات (كغ): دقيق (I: 4.15, II: 4.9)، الماء (I 2.22 ,II 2.85)، الملح (I, II :0.11)، الخميرة (I 0.125 ,II 0.325)، قبل الاختمار (I: 2.005 من A. II 0.5 من B). ما قبل الاختمار A: معلق من الدقيق (1 كغ) ماء (1 كغ) وخميرة 5 غ حضنت لمدة 15 ساعة بالدرجة 30°م. ما قبل الاختمار B عجينة صنعت من دقيق (250 غ) ماء (175 غ) وحضنت كما في A.

متطلب هام للتشكل الأمثل لكلا الكحولين المبينين في الشكل 49.15. ويتضح من المنحنيات الواردة أن تراكيز المادتين العطريتين تصل إلى مستوى استقرار (Platean) بعد ثمانـــي ساعات ضمن الشروط المختارة، وتنشآن من طليعتين فينيل ألانين ولوسين الأتيتين من الدقيق، وتتدركان بالخميرة عبر مسار *Ehrlich* لتعطي مواد الرائحة (قارن الصيغة 8.15)، وتتحول بعد هذا الزمن المحدد (ثمانية ساعات) أو يتوقف التحول الحيوي لهما لتناقص مغذيات هامة للخميرة.



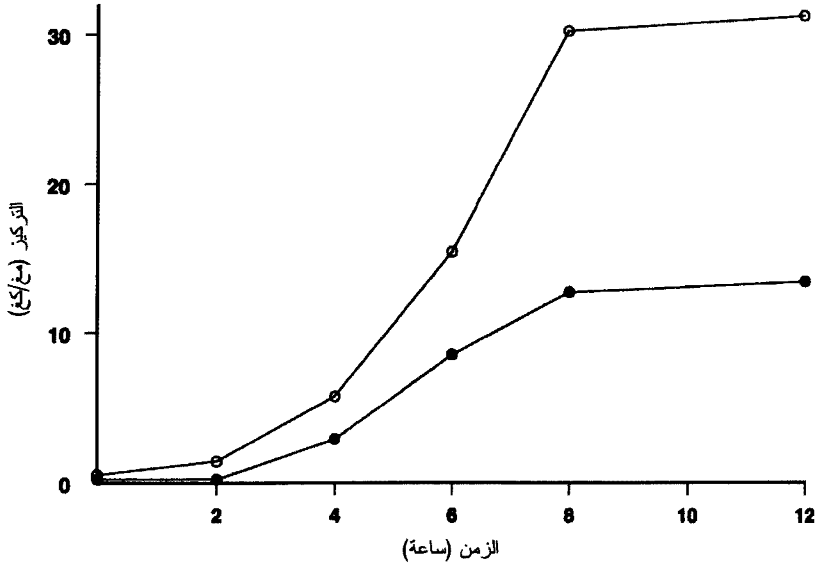
الشكل 48.15: تأثير شدة العجن في درجة حرارة العجينة. وفي تركيز 2- و3-ميتيل بوتانال في قشرة الباغيت. 2-ميتيل بوتانال (•–•)، 3-ميتيل بوتانال (o–o) محور السينات: مدة العجن (ثانية) ودرجة حرارة العجين T (°م). (بحسب *Zenhenbauer* and *Grosch*، 1998).



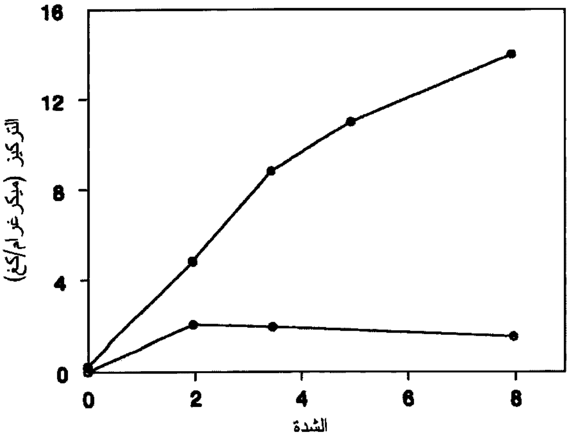
(8.15)

يحوي اللب على طلائع لمركبات رائحة التحميص 2-أسيتيل-ابيرولين وأسيتيل تتراهيدرو بيريدين (قارن 6.1.3.5) ودرجة الحرارة في عملية الخَبْز كافية لتشكيل هذه المركبات فقط في القشرة. وإذا حُمص الخبز الأبيض يتشكل المركبان مع زيادة اسمرار القشرة (الشكل 50.15) كما يسود تركيز 2-أسيتيل-1-بيرولين، كما يظهر مركب 4-هيدروكسي-5,2-ثنائي ميتل -(2H)3-فورانون، كأحد مركبات النكهة الناشئة من تفاعل *Maillard* التـــي لها قيمة كبيرة كمادة منكهة. أما في حالة الخبز المحمص المغنـــي بالألياف فيظهر المركب حمض 2-/3-ميتيل بيوتريك كأحد مركبات النكهة الحدية. لذلك يفضل إضافة نخالة

الشوفان على نخالة القمح لأنها تعطي كمية أقل من حمض 2-/3-ميتيل بيوتريك، وبالتالي يمكن تجنب حدوث عيب الزّنخ/عَرَقَ (Sweaty) في النكهة.



الشكل 49.15: منحنيات الوقت لتشكيل 2-فينيل ايثانول (•–•) و3-ميتيل بوتانول (o–o) في عجينة مخمرة مسبقاً (بحسب *Schiedberle* and *Gassenmeier*، 1995) (59 غ) دقيق، ماء، (50 غ) وخميرة (0.25 غ) حضنت في الدرجة 30°م.



الشكل 50.15: تشكيل 2-أستيل -1-بيرولين (•–•) و2-أستيل تتراهيدروبيريدين (o–o) عند تحميص الخبز الأبيض (بحسب *Grosch* and *Rychlik*) محور السينات: شدة الاسمرار (8: قوي جداً).

يعد من مصادر 2-أستيل-1-بيرولين الهامة أورنيتين و2-أوكسوبروبانال (قارن 7.1.3.5) اللذين ينشآن أصلاً من استقلاب الخميرة. أن تركيز 2-أستيل-1-بيرولين و2-أستيل تتراهيدوبيريدين في اللب أقل بنحو 30 مرة مما هو موجود في القشرة. والسبب في ذلك عائد إلى أن القشرة هي السطح الوحيد الذي تصل فيه الحرارة إلى درجة كافية لتحرير مواد الرائحة من طلائعها الموجودة في الخميرة.

3.3.3.4.15 قشرة خبز الشيلم Rye Bread Crust

يبين التحليل بالتمديد أن المركبات الآتية تدخل في تكون رائحة قشرة خبز الشيلم بقيم تخفيف عالية: ميثيونال، 3/2-ميتيل بوتانال، 4-هيدروكسي-5,2-ثنائي ميتيل-3(2H)-فورانون (HD3F)، 2-فورفوريل ثيول، (Z)-4-هبتينال، 1-اوكتين-3-أون، (Z)-5,1-أوكتاداين-3-أون، فينيل أسيت ألدهيد، 3,2-ثنائي ايتيل-5-ميتيل بيرازين، (E)-β-داماسينون. ويعود الفرق في مركبات الرائحة بين قشرة خبز الشيلم وقشرة خبز القمح إلى الحقيقة إن قشرة خبز الشيلم تحوي كمية أكبر من 3-ميتيل بوتانال، وميثيونال، وHD3F، وكمية أقل 2-استيل-1-بيرولين (الجدول 62.15). كما يساهم المركب 2-فورفوريل ثيول في رائحة قشرة خبز الشيلم فقط.

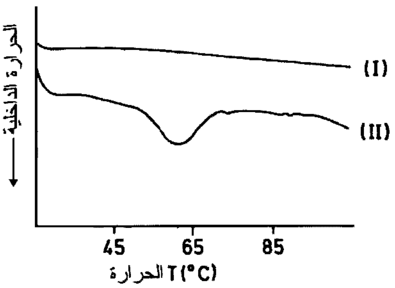
الجدول 62.15: تركيز مركبات الرائحة في قشرة الخبز الأبيض وخبز الشيلم.

المركب	التركيز (ميكروغرام/كغ)	
	الخبز الأبيض	خبز الشيلم
2-Acetyl-1-pyrroline	19	0.8
3-Methylpropanal	1406	3295
Methional	51	480
(E)-2-Nonenal	56	45
4-Hydroxy-2,5-dimethy1-3(2H)-furanone	1920	4310

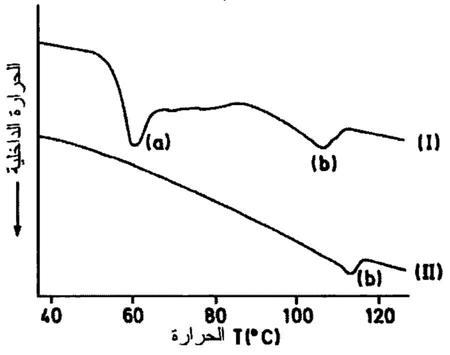
4.4.15 التغيرات خلال التخزين Changes During Storage

تتغير جودة الخبز وبسرعة خلال التخزين. تفقد القشرة لمعانها وهشاشتها نتيجة لامتصاصها الرطوبة. تتبخر مركبات الرائحة للخبز الطازج أو تلتقط من قبل لوالب الأميلوز الحلزونية الموجودة في اللب. وتتحرر هذه المركبات المحجوزة عند إعادة تسخين الخبز المخزن. تساهم مركبات رائحة مثل: 2-أستيل-1-بيرولين، وهي مركبات عطوبة في رائحة الخبز، وتتناقص بسرعة في التخزين، بسبب الأكسدة أو التفاعلات الأخرى (الجدول 59.15).

يتغير أيضاً قوام اللب، ولكن بسرعة منخفضة، حيث يغدو اللب قاسياً، ويفقد مرونته وعصيريته ويتجعد بسهولة. ويرجع ما يطلق عليه عيب البيات في اللب إلى ظاهرة رجوعية النشا (قارن 2.14.4.4) التـــي تستمر بسرعات مختلفة مع الأميلوز والأميلو بكتين. فعند تبريد الخبز يشكل وبسرعة كبيرة الأميلوز ذو الجزيء الكبير شبكة ثلاثية الأبعاد تترافق مع ازدياد حالات البلورة من نمط معقدات أميلوز/شحوم، وهذه عمليات تؤدي إلى ثبات اللب.



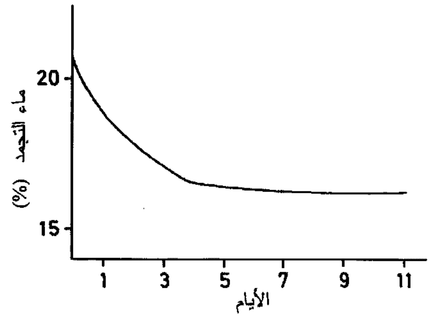
الشكل 52.15: DSC مخطط حراري للخبز الأبيض: I طازج من الفرن، II بعد خزنه لأسبوع في درجة حرارة الغرفة.
(بحسب *Slade, Levine*، 1991)



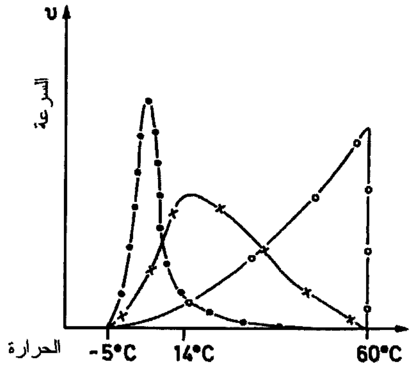
الشكل 51.15: DSC مخطط حراري لنشا القمح في الماء (45 :55 غ/غ). I النشا الطبيعي، II النشا المهلم.
(بحسب *Slade, Levine*، 1991)

أما المكون الثنائي للنشا، أميلوبكتين، فهو في حالة لا بلورية لانصهار المناطق البلورية في الدقيق عند الخبز. وهذا على خلاف السلوك الذي تسلكه المعقدات البلورية من أميلوز/شحوم، حيث تُري المخططات الحرارية لمعلق النشا المائي (الشكل 51.15) الفروق في نقاط الانصهار. وعند إجراء المقارنة في هذه المخططات مع النشا الطبيعي (I) فإن قمة الحرارة الداخلية a عند 60°م، سببها انصهار الأميلوبكتين البلوري، في حين لا نرى ذلك في المخطط الحراري للنشا المهلم (II). ونرى أن درجة الانصهار لمعقدات أميلوز/شحوم (القمة *b*، الدرجة 110°م في المنحنـــي II) لا يمكن الوصول إليها داخل اللب أثناء الخبز.

يبدأ البيات (staling) في لب الخبز الأبيض مع تشكيل بنيات بلورية في الأميلوبكتين. وتظهر ثانية القمة الحرارية الداخلية في الدرجة 60°م في المخطط الحراري للخبز الأبيض المخزن (الشكل 52.15). وتنشأ حالة من التنظيم تقابل النشا B (قارن 2.14.4.4.4) وتضم حتـــى 27% من ماء التبلور، الذي يسحب من النشا والبروتينات اللامتبلورة. فيفقد اللب مرونته ويغدو بايتاً. تتناقص كمية الماء التـــي يمكن تجمدها عند تخزين الخبز الأبيض لتحولها إلى ماء متبلور غير متجمد (الشكل 53.15).



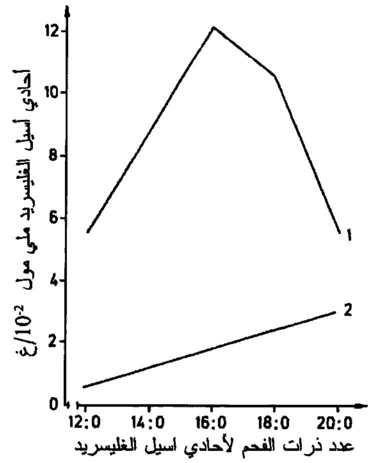
الشكل 53.15: التناقص في ماء التجمد عند تخزين الخبز الأبيض. خُزِّن الخبز في درجة حرارة الغرفة وأحيط بحافظة لمنع جفافه. (بحسب *Slade, Levine*، 1991)



الشكل 54.15: معدل تبلور النشا β وفق درجة الحرارة، (–•–•–) تشكل نوى البلورات، (–o–o–) نمو البلورات (–x–x–) تشكل كامل البلورات (بحسب *Slade, Levine*، 1991)

يستمر تشكل النوى البلورية بسرعة كبيرة جداً في الدرجة 0°م ولا يحدث إذا كانت درجة الحرارة أقل من –5°م (الشكل 54.15)، وهذا التشكل يحدد سرعة تراجع الأميلوبكتين. تنمو النوى بسرعة كبيرة قبل الوصول إلى نقطة الانصهار (60°م) (الشكل 54.15). وتصل حالة البيات الناشئة من هذه التغيرات السابقة قمتها في الدرجة 14°م. ونتيجة لما سبق فإن بيات لب الخبز الأبيض يمكن أن يوقف بالتخزين في الدرجة أقل من –5°م، شريطة أن يتم انخفاض الحرارة بسرعة كبيرة جداً تحت الدرجة الحرجة اللازمة لإحداث التنوية (تكوين النويات).

وإن درجة الحرارة فوق 14°م تقوم أيضاً بتثبيط البيات، أي أن زيادة درجة حرارة التخزين من 21 إلى 35°م يخفض من سرعة تراجع الأميلوبكتين بمعدل 4 مرات ويحسن طزاجة اللب، ولكن الرائحة تتشتت. أن زيادة محتوى البروتين والبنتوزان يخفض التراجع. ويتبع كقاعدة لتمديد وإطالة زمن الصلاحية أو الطزاجة لمنتجات المخابز إضافة عوامل الاستحلاب، مثل أحادي أسيل غلسيريد أو ستياريل-2-لاكتيلات. وتقوم عوامل الاستحلاب أثناء الخبز بتشكيل معقدات مع مكونـــي النشا بدرجة مختلفة (الشكل 55.15). حيث تعمل مثل هذه المعقدات على تأخير تراجع النشا. وفي الواقع لا يستخلص من الكربوهيدرات من معقدات نشا أحادي أسيل غلسيريد إلا كمية أقل مما لو كان النشا لوحده. ولربما يساهم هذا التأثير في زيادة ثبات المعجنات عند طبخها مع إضافة أحادي غلسيريدات إليها (قارن 5.15).



الشكل 55.15: تشكل معقدات بين أحادي اسيل غليسريد MG والامليوز (1) أو الاميكوبكتين (2) (بحسب *Knightly*، 1977).
محور السينات عدد ذرات الفحم في ثمالة الأسيل المشبع. محور العينات: ميل MG لتشكيل معقدات مع الأميلوز أو الاميلوبكتين (ميلي مول · 10^2 MG/غ عديد سكريد)

يمكن تأخير ظاهرة البيات أيضاً بإضافة α-أميلاز بكتيري المنشأ. ويقوم هذا الإنزيم بشطر عديد سكريد متشعب طوله 19-24 وحدة غلوكوز من الأميلوبكتين. وبالتالي يمنع حدوث البنيات البلورية في الأميلوبكتين.

5.4.16 أنواع الخبز Bread Types

يوجد في الجدول 63.15 أنواع الخبز الهامة اقتصادياً، وفي الجدول 55.15 تركيبها الكيميائي.

وهناك خبز الهش المسمى Knaeckebrot وخبز Pumpernickel هما من الخبز الخاص المصنوع من الشيلم.

الجدول 63.15: أنواع الخبز.

الرقم	نوع الخبز	التركيب
1	خبز قمح (خبز أبيض)	على الأقل 90% دقيق قمح مع أقل من 10% سميد ناعم، مع بعض الإضافات أحياناً، سكر، شوتيننغ ومنتجات ألبان.
2	خبز قمح ممزوج	50 – 89% دقيق قمح والباقي منتجات طحن الشيلم ومواد أخرى كما في 1
3	خبز شيلم ممزوج	50 – 89% دقيق شيلم والباقي منتجات طحن القمح ومواد أخرى كما في 1
4	خبز شيلم	على الأقل 90% دقيق شيلم وحتـــى 10% دقيق قمح والباقي كما في 1
5	خبز كامل الحبة	من كامل الشيلم متضمنة البذور بكاملها. والمنتجات الأخرى من الشيلم والقمح أقل 10%

ينتج الخبز الهش المسطح بمعظمه من كامل الشيلم مع انخفاض نشاط α-أميلاز. تبرد العجينة لدرجة حرارة الجليد وتمزج باستعمال ضواغط حتـــى يحدث فيها تشكل الفقاعات، بعدها تحول إلى صفائح وتخبز لمدة 8-10 دقائق في فرن نفقي. ويتم على هذا الخبز الذي تبلغ رطوبته 10-20% تجفيف إضافي حتـــى تصل الرطوبة إلى 5%. إضافتها إلى عملية رفع سطح هذا الخبز آلياً، وذلك بمزج الهواء أو النتروجين في العجينة، يوجد خبز هش يستخدم فيه عوامل رفع سطح بيولوجية (خميرة أو شيلم حامض). وينتج الخبز المسطح بأجهزة بثق – طبخ آلية بصورة كاملة. ويمثل قلب هذا النظام لولب بثق مفرد أو مزدوج مع لولب يدور مع الأول أو يعاكسه وهذه أساسياً عملية تسخين بحرارة عالية وزمن قصير، إلا أن المواد تتدرك لحد ما (تملم النشا جزئياً ضمن تغيرات أخرى) نتيجة تضافر قوى ضغط وحرارة وقوى قص وقوى مع تشويه هذه المواد عبر رأس البزباز، حيث يؤدي انخفاض الضغط الفجائي على فتحة البزبازة إلى تمدد، يعقبه تبخر الماء مسبباً تشكيل بنية خفيفة فقاعية.

أما خبز Pumpernickel فيعود منشؤه إلى ويست فاليا، حيث تسخن عجينة شيلم الحامضية في فرن مغلق يشبه فرن الطبخ بالبخار أكثر من فرن الخبز المألوف (قارن الجدول 50.15). ويؤدي امتداد فترة التسخين إلى تدرك ملموس في النشا فيتحول إلى دكسترين ومالتوز، المسؤولين عن الطعم الحلو. ويعود لونه الداكن إلى زيادة تراكم أصباغ ميلانويدين.

6.4.15 منتجات المخابز الناعمة Fine Bakery Products

لبضع سنوات خلت كان إنتاج منتجات المخابز الناعمة مجال بائع الحلويات. واليوم نمت أهمية الإنتاج الصناعي لهذه المنتجات وتطورت بصورة كبيرة. وعلى العموم يمكن تكييف تقنيات التصنيع الموصوفة لإنتاج الخبز لإنتاج منتجات المخابز الناعمة. وهكذا نرى أن شركات إنتاج الآلات تعرض خطوط إنتاج آلية لمختلف أنواع منتجات المخابز الناعمة والثابتة.

5.15 منتجات الباستا[1] Pasta Products

1.5.15 المواد الأولية Raw Materials

تصنع منتجات الباستا من سميد القمح ومجروشة (grist) (قارن 3.1.3.15) عندما يكون فيها درجة استخلاص الدقيق أقل من 70% ويمكن أن تحوي البيض. ويفضل استعمال مادة أولية من سميد قمح الدورم بدلاً من سميد الأقماح المقابلة الطرية، لأن المنتجات من سميد الدورم طبخها أفضل ولها قوة عند القضم وذات محتوى مرتفع من أشباه الكروتين (قارن 5.2.15) التـــي تعطي منتجات الباستا اللون الأصفر. أما عند استعمال مخاليط القمح فتظهر خصائص القمح الطري إذا زادت كمية على 30%. أما في منتجات الباستا التـــي تحوي بيضاً، (تركيبها الكيميائي في الجدول 64.15) 2-4 بيضات/كغ سميد، فتعطي منتجات الباستا صفاتاً أفضل عند طبخها وكذلك لونها.

الجدول 64.15: تركيب منتجات الباستا المحتوية البيض (4 بيضات لكل 1 كغ دقيق).

المكون	%	المكون	%
ماء	11.1	السكريات المتاحة	70.0
بروتين (N × 5.8)	12.3	ألياف الغذاء	3.4
دهن	2.9	المعادن	1.0

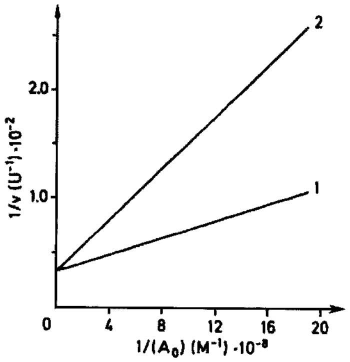
2.5.15 المضافات Additives

تؤدي إضافة السيستئين هيدروكلوريد (نحو 0.01%) إلى خفض مدة المزج/العجن بما يعادل 15-20% (قارن 4.4.1.4.15). ويقوم السيستئين بتثبيط تراكم الميلانودين الناشئ من الاسمرار اللإنزيمي، ويكبح الأصباغ الرمادية – البنية. إن إضافة أحادي غلسيريد (حوالي 0.4%) يسهل تكوين معقد الأميلوز والأميلوبكتين مما يحسن من قوة الطبخ (قارن 4.4.15). ويقوم حمض اسكوربيك بما يمارسه من تثبيط منافس بمنع تأثير ليبو أوكسيجيناز (الشكل 56.15) ولو أن إنزيم ليبوأوكسيجيناز شديد التخصص الفراغي والتخصص للموقع (قارن 2.2.7.3)، ويقوم بالتعاون ولكن ببطء في أكسدة أشباه الكروتين فإن هذا النشاط البطيء لا يزال قادراً على تخريب الصبغات لإن إنتاج الباستا عملية طويلة نسبياً. والخلاصة أن حمض اسكوربيك يثبط هذه الأكسدة التشاركية (الشكل 57.15).

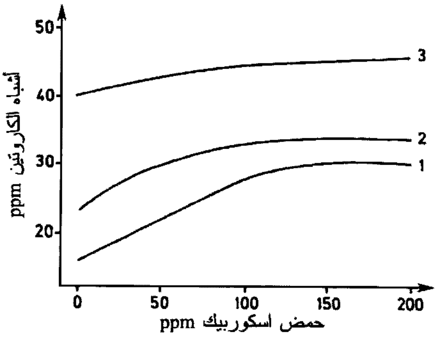
[1] الباستا: ضرب من المعكرونة.

3.5.15 الإنتاج Production

يتم إنتاج منتجات الباستا بخطوط مستمرة باستعمال باثق يعمل تحت التفريغ ويتكون من صينية مزج وقطع الضغط. ويستعمل التفريغ لتأخير التدرك التأكسدي لأشباه الكروتين.



الشكل 56.15: التثبيط التنافسي لإنزيم ليبوأوكسي جيناز القمح بحمض اسكوربيك. قياس النشاط تم باستعمال حمض لينولييك كركيزه. (1) بدون، (2) بوجود حمض اسكوربيك ($2 \cdot 10^{-6}$ مول/ل).



الشكل 57.15: ثبات أشباه الكروتين في منتجات الباستا المصنوعة من ثلاثة طرز من قمح الدروم في وجود إضافة من حمض اسكوربيك.
1 – 3 قمح طرز دروم (بحسب *Walsh* وزملائه، 1970).

يُمزج السميد والماء المضاف (30%)، وعند الضرورة يضاف البيض أو مسحوقه، وتمزج كلها مع بعضها في صينية المزج حتـــى تشكل لب عجينة قطرها 1-3ملم، بعدها تعرض لضغط إلى 150-200 بار/ لتشكل معجوناً متجانساً يضغط ليمر من خلال ثقب رأس الباثق لتشكل خيوط الباستا (المعكرونة) المعتادة.

يستغرق التجفيف أطول وقت من ضمن خطوات تصنيع الباستا، لأنه يجب أن لا يسمح لسطح منتجات الباستا أن تجف قبل النواة الداخلية، وإلا تعرضت إلى التشقق والانكسار أو الانفجار أثناء تطور جفافها. وعادة ما يتم تجفيف الخيوط الخارجة من جهاز البثق من السطح الخارجي حتـــى تغيب عنها صفة الالتصاق، بعدها يتابع التجفيف بالدرجة 45-60°م، إما ببطء شديد وإما على مراحل. وعادة ما تنخفض نسبة الرطوبة إلى 20-24% بعد المرور .بمثل هذه المراحل الأولية من التجفيف. بعد ذلك يتم العمل على تشجيع توازن الرطوبة بين الأجزاء الداخلية والخارجية بصورة تنخفض الرطوبة في المنتج النهائي إلى 11-13%.

6.15 المراجع

Acker, L.: Phospholipases of cereals. In: Advances in cereal science and technology (Ed.: Pomeranz, Y.), Vol. VII, p. 85, American Association of Cereal Chemists: St. Paul. Minn. 1985

Ali, M. R., D'Appolonia, B.L.: Einfluß von Roggenpentosanen auf die Teig- und Broteigenschaften. Getreide Mehl Brot *33*, 334 (1979)

Aman, P., Graham, H.: Analysis of total and insoluble mixed-linked (1 → 3), (1 → 4) – β-D-Glucans in barley and oats. J. Agric. Food Chem. *35*, 704 (1987)

Amend, T., Belitz, H.-D.: Gluten formation studied by the transmission electron microscope. Z. Lebensm. Unters. Forsch. *191*, 184 (1990)

Amend, T., Belitz, H.-D.: Electron microscopic studies on protein films from wheat and other sources at the air/water interface. Z. Lebensm. Unters. Forsch. *190*, 217 (1990)

Amend, T., Belitz, H.-D.: The formation of dough and gluten – a study by scanning electron microscopy. Z. Lebensm. Unters. Forsch. *190*, 401 (1990)

Amend, T., Belitz, H.-D.: Mikroskopische Untersuchungen von Mehl/Wasser-Systemen. Getreide Mehl Brot *43*, 296 (1989)

Amend, T., Belitz, H.-D.: Microstructural studies of gluten and a hypothesis on dough formation. Food Structure *10*, 277 (1991)

Autorenkollektiv: Lebensmittel-Lexikon. VEB Fachbuchverlag: Leipzig. 1979

Barnes, P.J. (Ed.): Lipids in cereal technology. Academic Press: New York. 1983

Hebeda, R.E., Zobel, H.F.: Baked good freshness. Marcel Dekker, New York, 1996
Hoseney, R.C.: Principles of cereal science and technology. American Association of Cereal Chemists St. Paul, Minn. 1986
Houston, D.F. (Ed.): Rice, chemistry and technology. American Association of Cereal Chemists: St. Paul, Minn. 1972
ICC-Standards: Standard-Methoden der Internationalen Gesellschaft für Getreidechemie (ICC). Verlag Moritz Schäfer: Detmold
Inglett, G.E. (Ed.): Maize, recent progress in chemistry and technology. Academic Press: New York. 1982
Inglett, G.E., Munck, L. (Eds.): Cereals for food and beverages, recent progress in cereal chemistry and technology. Academic Press: New York. 1980
Jackson, E.A., Holt, L.M., Payne, P.I.: Characterization of high-molecular weight gliadin and low-molecular weight glutenin subunits of wheat endosperm by two-dimensional electrophoresis and the chromosomal location of their controlling genes. Theor. Appl. Genet. *66*, 29 (1983)
Juliano, B.O.: Rice. Chemistry and technology. American Association of Cereal Chemists: St. Paul. Minn. 1985
Kasarda, D.D., Okita, T.W., Bernardin, J.E., Baecker, P.A., Nimmo, C.C., Lew, E.J.-L., Dietler, M.D., Greene, F.C.: Nucleic acid (cDNA) and amino acid sequences of α-type gliadins from wheat (*Triticum aestivum*). Proc. Natl. Acad. Sci. USA *81*, 4712 (1984)
Kieffer, R., Grosch, W.: Verbesserung der Backeigenschaften von Weizenmehlen durch die Typ II-Lipoxygenase aus Sojabohnen. Z. Lebensm. Unters. Forsch. *170*, 258 (1980)
Kieffer, R., Stein, N.: Demixing in wheat doughs – Its influence on dough and gluten rheology. Cereal Chem. *76*, 688 (1999)
Kirchhoff, E., Schieberle, P.: Einfluß der Sauerteigtrocknung auf die Konzentrationen wichtiger Aromastoffe in Sauerteig und Brotkrume. Getreide Mehl und Brot *52*, 273 (1998)
Köhler P., Belitz, H.-D., Wieser, H.: Disulphide bonds in wheat gluten: further cystine peptides from high molecular weight (HMW) and low molecular weight (LMW) subunits of glutenin and from γ-gliadin. Z. Lebensm. Unters. Forsch. *196*, 239 (1993)
Krause, J., Müller, U., Belitz, H.-D.: Charakterisierung von Weizensorten durch SDS-Polyacryl-amid-Elektrophorese (SDS-PAGE) und zwei-dimensionale Elektrophorese (2D-PAGE) der Glutenine. Z. Lebensm. Unters. Forsch. *186*, 398 (1988)
Kruger, J.E., Marchylo, B.A.: A comparison of the catalysis of starch components by iso-enzymes from the two major groups of germinated wheat-α-amylase. Cereal Chem. *62*, 11 (1985)
Lorenz, K.: The history, development, and utilization of Triticale. Crit. Rev. Food Technol. *5*, 175 (1974)
MacRitchie, F.: Physicochemical aspects of some problems in wheat research. In: Advances in cereal science and technology (Ed.: Pomeranz, Y.), Vol. III, p. 271, American Association of Cereal Chemists: St. Paul, Minn. 1980
Maga, J.A.: Bread staling. Crit. Rev. Food Technol. *5*, 443 (1974)
Bernardin, J.E.: Gluten protein interaction with small molecules and ions – the control of flour properties. Bakers Dig. *52*, Aug. 1978, p. 20
Bhattacharya, K.R., Ali, S.Z.: Changes in rice during parboiling, and properties of parboiled rice. In: Advances in cereal science and technology (Ed.: Pomeranz, Y.), Vol. VII, p. 105, American Association of Cereal Chemists: St. Paul, Minn. 1985
Bietz, J.A., Wall, J.S.: Identity of high molecular weight gliadin and ethanol-soluble glutenin subunits of wheat: relation to gluten structure. Cereal Chem. *57*, 415 (1980)
Biliaderis, C.G., Tonogai, J.R.: Influence of lipids on the thermal and mechanical properties of concentrated starch gels. J. Agric. Food Chem. *39*, 833 (1991)
Bleukx, W., Roels, S.P., Delcour, J.A.: On the presence and activities of proteolytic enzymes in vital wheat gluten. J. Cereal Sci. *26*, 183 (1997)
Bloksma, A.H.: Dough structure, dough rheology, and baking quality. Cereal Foods World *35*, 237 (1990)
Bloksma, A.H.: Rheology of the breadmaking process. Cereal Foods World *35*, 228 (1990)
Brose, E., Becker, G., Bouchain, W.: Chemische Backtriebmittel. Chemische Fabrik Budenheim, Rudolf A. Oethker, Budenheim, 1996
Bushuk, W. (Ed.): Rye: Production, chemistry, and technology. American Association of Cereal Chemists: St. Paul, Minn. 1976
Büskens, H.: Die Backschule – Fachkunde für Bäcker. 7th edn., W. Girardet: Essen. 1978
Buttery, R.G., Ling, L.C., Mon, T.R.: Quantitative analysis of 2-acetyl-l-pyrroline in rice. J. Agric. Food Chem. *34*, 112 (1986)
Dubreil, L., Compoint, J.-P., Marion, D.: Interaction of puroindolines with wheat flour polar lipids determines their foaming properties. J. Agric. Food Chem. *45*, 108 (1997)
Finney, K.F., Tsen, C.C., Shogren, M.D.: Cysteine's effect on mixing time, water absorption, oxidation requirement, and loaf volume of Red River 68. Cereal Chem. *48*, 540 (1971)
Fox, P.F., Mulvihill, D.M.: Enzymes in wheat, flour, and bread. In: Advances in cereal science and technology (Ed.: Pomeranz, Y.), Vol. V, p. 107, American Association of Cereal Chemists: St. Paul, Minn. 1982
Gassenmeier, K., Schieberle, P.: Potent aromatic compounds in the crumb of wheat bread (French-type). Influence of preferments and studies on the formation of key odorants during dough processing. Z. Lebensm. Unters. Forsch. *201*, 241 (1995)
Greiner, R., Jany, K.-D.: Ist Phytat ein unerwünschter Inhaltsstoff in Getreideprodukten? Getreide Mehl Brot *50*, 368 (1996)
Groesaert, H., Brijs, K., Veraverbeke, W.S., Courtin, C.M., Gegruers, K., Delcour, J.A.: Wheat flour constituents: how they impact bread quality, and how to impact their functionality. Trends Food Sci. Technol. *16*, 12 (2005)
Grosch, W., Schieberle, P.: Flavor of cereal products – a review. Cereal Chem. *74*, 91 (1997)
Grosch, W., Wieser, H.: Redox reactions in wheat dough as affected by ascorbic acid. J. Cereal Sci. *29*, 1 (1999)

tion of potent odorants formed by toasting of wheat bread. Lebensm. Wiss. Technol. *29*, 515 (1996)
Sauer, D.B.: Storage of cereal grains and their products. American Association of Cereal Chemists, Inc., St. Paul, Minn., 1992
Schieberle, P., Grosch, W.: Quantitative analysis of aroma compounds in wheat and rye bread crusts using a stable isotope dilution assay. J. Agric. Food Chem. *35*, 252 (1987)
Schieberle, P., Grosch, W.: Potent odorants of the wheat bread crumb. Differences to the crust and effect of a longer dough fermentation. Z. Lebensm. Unters. Forsch. *192*, 130 (1991)
Schuh, C., Schieberle, P.: Characterization of (E,E,Z)-2,4,6-nonatrienal as a character impact aroma compound of oat flakes. J. Agric. Food Chem. *53*, 8699 (2005)
Seibel, W. (Ed.): Feine Backwaren. Paul Parey: Berlin, 1991
Seilmeier, W., Belitz, H.-D., Wieser, H.: Separation and quantitative determination of high-molecular subunits of glutenin from different wheat varieties and genetic variants of the variety Sicco. Z. Lebensm. Unters. Forsch. *192*, 124 (1991)
Shewry, P.R., Miflin, B.J.: Seed storage proteins of economically important cereals. In: Advances in cereal science and technology (Ed.: Pomeranz, Y.), Vol. VII, p. 1, American Association of Cereal Chemists: St. Paul, Minn. 1985
Shewry, P.R., Tatham, A.S.: Disulphide bonds in wheat gluten proteins. J. Cereal Sci. *25*, 207 (1997)
Slade, W., Levine, H.: Beyond water activity – Recent advances based on an alternative approach to the assessment of food quality and safety. Crit. Rev. Food Sci. Nutr. *30*, 115 (1991)
Spicher, G., Pomeranz, Y.: Bread and other baked products. In: Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry, 5th Edition, Volume A4, p. 331, Verlag VCH, Weinheim, 1985
Sprößler, B.: Wirkung von Proteinasen beim Zusatz zum Mehl. Getreide Mehl Brot *35*, 60 (1981)
Stear, C.A.: Handbook of breadmaking technology. Elsevier Applied Science, London. 1990
Tan, S.L., Morrison, W.R.: The distribution of lipids in the germ, endosperm, pericarp and tip cap of amylomaize, LG-11 hybrid maize and waxy maize. J. Am. Oil Chem. Soc. *56*, 531 (1979)
Tatham, A.S., Shewry, P.R.: The conformation of wheat gluten proteins. The secondary structures and thermal stabilities of α-, β-, γ- and ω-gliadins. J. Cereal Sci. *3*, 103 (1985)
Walsh, D.E., Youngs, V.L., Gilles, K.A.: Inhibition of durum wheat lipoxygenase with L-ascorbic acid. Cereal Chem. *47*, 119 (1970)
Wassermann, L., Dörffner, H.H.: Der Einfluß des Wasser-Mehl-Verhältnisses in Brotteigen auf die Zusammensetzung und Eigenschaften der daraus hergestellten Brote. Brot Gebäck *25*, 148 (1971)
Watson, S.A., Ramstad, P.E.: Corn. Chemistry and technology. American Association of Cereal Chemists: St. Paul, Minn. 1987
Webster, F.H. (Ed.): Oats: Chemistry and technology. American Association of Cereal Chemists: St. Paul, Minn. 1986
Marchylo, B.A., Kruger, J.E., Hatcher, D.W.: Quantitative reversed-phase high-performance liquid chromatographic analysis of wheat storage proteins as a potential quality prediction tool. J. Cereal Sci. *9*, 113 (1989)
Morris, C.F., Greenblatt, G.A., Bettge, A.D., Malkawi, H.I.: Isolation and characterization of multiple forms of friabilin. J. Cereal Sci. *21*, 167 (1994)
Morrison, W.R.: Lipide in Mehl, Teig und Brot. Getreide Mehl Brot *30*, 244 (1976)
Morrison, W.R.: Cereal lipids. In: Advances in cereal science and technology (Ed.: Pomeranz, Y.), Vol. II, p. 221, American Association of Cereal Chemists: St. Paul, Minn. 1978
Morrison, W.R.: Recent progress in the chemistry and functionality of flour lipids. In: Wheat enduse properties (Ed.: Salovaara, H.) Proc. Symp. ICC '89. University of Helsinki, Helsinki, pp. 131–149 (1989)
Müller, S., Wieser, H.: The location of disulphide bonds in monomeric γ-type gliadins. J. Cereal Sci. *26*, 169 (1997)
Payne, P.I., Harris, P.A., Law, C.N., Holt, L.M., Blackman, J.A.: The high-molecular-weight sub-units of glutenin: structure, genetics and relationship to bread-making-quality. Ann. Technol. Agric. *29*, 309 (1980)
Payne, P.I., Corfield, K.G., Holt, L.M., Blackman, J.A.: Correlation between the inheritance of certain high-molecular-weight subunits of glutenin and bread-making quality in progenies of six crosses of bread wheat. J. Sci. Food Agric. *32*, 51 (1981a)
Payne, P.J., Holt, L.M., Lano, C.N.: Structural and genetical studies on the high-molecular weight subunits of wheat glutenin. Part 1: Allelic variation in subunits amongst varieties of wheat (*Triticum aestivum*). Theor. Appl. Genet. *60*, 229 (1981b)
Payne, P.I., Holt, L.M., Jackson, E.A., Law, C.N.: Wheat storage proteins: their genetics and their potential for manipulation by plant breeding. Philos. Trans. R. Soc. London Ser. B *304*, 359 (1984)
Payne, P.I., Holt, L.M., Jarvis, M.G., Jackson, E. A.: Two-dimensional fractionation of the endosperm proteins of bread wheat (*Triticum aestivum*): biochemical and genetic studies. Cereal Chem. *62*, 319 (1985)
Pomeranz, Y.: Cereals and cereal products. In: Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry, 5th Edition, Volume A6, p. 93, Verlag VCH, Weinheim, 1986
Pomeranz, Y. (Ed.): Wheat: Chemistry and technology. Volumes I and II. American Association of Cereal Chemists: St. Paul, Minn. 1988
Pomeranz, Y.: Wheat is unique. American Association of Cereal Chemists: St. Paul. Minn. 1989
Rabe, E.: Organische Säuren in unterschiedlich geführten Broten. Getreide Mehl Brot *34*, 90 (1980)
Raunum, P.: Potassium bromate in bread making. Cereal Foods World *37*, 253 (1992)
Rohrlich, M., Brückner, G.: Das Getreide. I. und II. Teil, 2. Aufl., Verlag Paul Parey: Berlin. 1966/1967
Rohrlich, M., Thomas, B.: Getreide und Getreidemahlprodukte. In: Handbuch der Lebensmittelchemie (Ed.: Schormüller, J.), Vol. V/1st Part, Springer-Verlag: Berlin. 1967
Rychlik, M., Grosch, W.: Identification and quantifica-

235, American Association of Cereal Chemists: St. Paul. Minn., 1994

Wood, P.J., Siddiqui, I.R., Paton, D.: Extraction of high-viscosity gums from oats. Cereal Chem. *55*, 1038 (1978)

Youngs, V.L., Peterson, D.M., Brown, C.M.: Oats. In: Advances in cereal science and technology (Ed.: Pomeranz, Y.), Vol. V. p. 49, American Association of Cereal Chemists: St. Paul, Minn. 1982

Zehentbauer, G., Grosch, W.: Apparatus for quantitative headspace analysis of the characteristic odorants of baguettes. Z. Lebensm. Unters. Forsch. *205*, 262 (1997)

Zehentbauer, G., Grosch, W.: Crust aroma of baguettes I and II. J. Cereal Sci. *28*, 81 u. 93 (1998)

Wieser, H., Belitz, H.-D.: Amino acid compositions of avenins separated by reversed-phase high-performance chromatography. J. Cereal Sci. *9*, 221 (1989)

Wieser, H., Seilmeier, W., Belitz, H.-D.: Characterization of ethanol-extractable reduced subunits of glutenin separated by reversed-phase high-performance liquid chromatography. J. Cereal Sci. *12*, 63 (1990)

Wieser, H., Seilmeier, W., Belitz, H.-D.: Use of RP-HPLC for a better understanding of the structure and the functionality of wheat gluten proteins. In: High-Performance Liquid Chromatography of Cereal and Legume Proteins (Eds.: Kruger, J.E., Bietz, J.A.), p.

16. البقــول Legumes

1.16 مقدمة Foreword

تعد البذور الناضجة من نباتات فصيلة القرنية *Fabaceae* المعروفة باسم البقول أو قطانــي مصدراً هاماً للبروتينات لكثير من سكان العالم*. ويوضح الجدول 1.16 إنتاج البقول الرئيسية. تحوي البقول نسبة بروتين عالية نسبياً (الجدول 2.16)، وبالتالي فلا يمكن الاستغناء عنها كمصدر بروتينــي لدول العالم الثالث، يضاف إلى ذلك أن فول الصويا والفول السودانــي من البذور الزيتية (قارن 2.2.3.14.5) التــي تستعمل حتــى في البلدان الصناعية كمصدر هام للبروتينات الخام.

أما من جانب القيمة البيولوجية فإن البقول فيها نقص في الحموض الأمينية الكبريتية (الجدولين 3.16 و1.8).

ويوجد في المواد الخام من البقول مواد مضادة للتغذية، مثل البروتينات أليرجينية (تحسسية)، مثبطات البروتيناز، ليكتين، غلايكوزيدات سيانيدية وسوف توصف هذه المواد في هذا الفصل لأن عدداً كبيراً منها قد ميز ضمن البقوليات.

2.16 المكونات الفردية Individual Constituents

1.2.16 البروتينات Proteins

يمكن استخلاص حوالي 80% من البروتينات في فول الصويا في 6.8 pH، في حين يمكن ترسيب عدد كبير منها في التحميض حتــى 4.5pH (قارن الشكل 54.1). وقد استعملت هذه الصفة من الذوبانية التــي تعتمد على pH على نطاق واسع في تحضير بروتينات فول الصويا. أما استعمال الطرق التــي تعتمد على الذوبانية لتجزئة بروتينات البقول وفق أوسبورن Osborne وكما طبقت على الحبوب فتعطي ثلاثة أجزاء هي: ألبومينات، غلوبيولينات وغلوتيلينات مع وجود غلوبيولينات بصورة دائمة (الجدول 4.16).

1.1.2.16 غلوبيولينات Glubulines

يدل وجود الغلوبيولينات بكمية مرتفعة في البذور على أنها تقوم أساساً بدور بروتينات خزن تتحرك خلال عمليات الإنبات.

يمكن تجزئة الغلوبيولينات بالطرد المركزي الفائق أو الكروماتوغرافيا إلى مكونين رئيسين موجودين في البقوليات كافة: فيسيلين (7S~) *وليكومين* (11S~). يسمى ليكومين الآتــي من فول الصويا باسم غِلايسينين ويسمى الآتــي من الفول السودانــي أراشين.

يحوي الجدول 5.16 الأوزان الجزيئية ومعامل الترسيب للغلوبينات 7 S و11 S المعزولة من مختلف أنواع البقول. تنشأ الغلوبيولينات 11S من بروتين سلف (Mr ~ 60,000) ينشطر إلى α- بولي ببتيد حمضي (pI ~ 5) وβ- بولي ببتيد قاعدي (pI ~ 8.2) عبر فصل الرابطة الببتيدية بين Asn (417) وGly (418) (قارن الجدول 6.16). يتصل الببتيدين السابقين بجسر ثنائي الكبريت بين Cys (92) وcys (424) ويكونان وحدة واحدة من تحت الوحدات، التــي ينضم ستة منها لتعطي غلوبولين 11 S،

* الفول والبازلاء شبه الناضجة تعد من الخضار (قارن الفصل 17)

ومن الواضح أن β-بولي ببتيد الكاره للماء يشكل نواة تحت الوحدات وبالتالي نواة كامل البنية. ويعرف القليل عن البنية الثلاثية والبنية الرباعية. وفي الطرف الآخر من البنية يعرف تتابع الحموض الأمينية لتحت وحدات الغلوبيولينات 11 S في عدد من البقوليات. ومعظمها مشتق من تتابع النيوكليوتيدات في الحموض النووية المرمزة. وكمثال على ذلك، يعرض الجدول 6.16 تتابع ليكومين J من البازلاء (*Pisum sativums*) وغلايسينين A_2B_{1a} من فول الصويا (*Glycine max*). ويوجد تماثل بين غلوبيولينات 11 S لمختلف البقوليات، ماعدا بعض مناطق الاختلاف التـــي وجدت أساساً في α- بولي ببتيد الحمضي، في حين يحافظ β-بولي ببتيد القاعدي على تماثل بنيته ما عدا اختلافات بسيطة في منطقة النهاية C، حيث نجد أن التماثلات المحافظة

الجدول 1.16: إنتاج العالم من بذور البقوليات 2006 (1000 طن)

القارة	البقول الكلية[a]	الفاصولياء[b]	الفول	البازلاء
العالم	60,194	19,559	4577	10,563
أفريقيا	11,111	2856	1321	382
أمريكا الوسطى	2185	1853	37	8
أمريكا الشمالية	6025	1430	18	3405
أمريكا الجنوبية والكاريبي	6865	6153	158	94
أسيا	28,505	8701	2256	2392
أوروبا	6841	404	719	3898
أوقانوسيا	846	15	104	392

القارة	الحمص	العدس	فول الصويا	الفول السوداني[c]
العالم	8241	3455	21,501	47,768
أفريقيا	324	105	1417	8967
أمريكا الوسطى	163	7	124	175
أمريكا الشمالية	231	928	91,203	1479
أمريكا الجنوبية والكاريبي	170	16,759	98,885	1026
أسيا	7365	2316	26,334	36,258
أوروبا	43	48	3607	9
أوقانوسيا	108	41	55	29

الدولة	البقول الكلية	الدولة	الفاصولياء	الدولة	الفول
الهند	14,264	البرازيل	3437	الصين	2100
الصين	5557	الهند	3174	أثيوبيا	599
كندا	4072	الصين	2007	مصر	315
البرازيل	3448	مانيمار	1700	فرنسا	290
نيجيريا	3091	المكسيك	1375	المغرب	181
مانيمار	2571	الولايات المتحدة	1057	السودان	138
الولايات المتحدة	1953	كينيا	532	المملكة المتحدة	130
الاتحاد الروسي	1764	أوغندا	424	استراليا	104
المكسيك	1663	كندا	373	ايطاليا	83
تركيا	1550	اندونيسيا	327	اسبانيا	76
فرنسا	1347	الأرجنتين	323	المجموع العام (%)[d]	90
أثيوبيا	1265	المجموع العام(%)[d]	75		
إيران	1007				
المملكة المتحدة	830				
استراليا	803				
باكستان	803				
المجموع العام(%)[d]	76				

[a] بدون فول الصويا والفول السودانـــي.

[b] بدون الفول.

[c] مع القشرة.

[d] إنتاج العالم 100%

الجدول 1.16: تابع

الدولة	البازلاء	الدولة	الحمص	الدولة	العدس
كندا	2806	الهند	5600	الهند	950
الاتحاد الروسي	1158	تركيا	552	كندا	693
الصين	1140	باكستان	480	تركيا	623
فرنسا	1010	إيران	293	الولايات المتحدة	235
الهند	800	كندا	182	سوريا	165
الولايات المتحدة	599	مانيمار	172	نيبال	158
أوكرانيا	485	المكسيك	163	الصين	150
استراليا	360	اثيوبيا	125	بانغلادش	120
ألمانيا	288	استراليا	108	إيران	113
ايران	265	المغرب	66	أثيوبيا	65
المجموع العام(%)[d]	84	المجموع العام(%)[d]	94	المجموع العام(%)[d]	95

الدولة	فول الصويا	الدولة	الفول السوداني
الولايات المتحدة	87,670	الصين	14,722
البرازيل	52,356	اندونيسيا	14,700
أرجنتين	40,467	الهند	4980
الصين	15,500	نيجيريا	3825
الهند	8270	الولايات المتحدة	1479
باراغوي	3800	مانيمار	910
كندا	3533	السودان	540
بوليفيا	1350	غانا	520
أوكرانيا	889	أرجنتين	496
الاتحاد الروسي	807	فيتنام	465
المجموع العام(%)[d]	97	المجموع العام(%)[d]	89

الجدول 2.16: التركيب الكيميائي للبقوليات[a]

الاسم	الاسم النظامي (%)	البروتين الخام (%)	الشحوم (%)	الكربوهيدرات المتاحة (%)	ألياف الغذاء (%)	المعادن (%)
فول الصويا	*Glycine hypida max*	41.0	19.6	7.6	24.0	5.5
الفول السوداني	*Arachis hypogaea*	31.4	50.7	7.9	12.3	2.7
البازلاء	*Pisum sativum*	25.7	1.4	53.7	18.7	3.0
الفاصولياء الخضراء	*Phaseolus vulgaris*	24.1	1.8	54.1	19.2	4.4
فاصولياء قرمزية	*Phaseolus coccineus*	23.1	2.1	n.a	n.a	3.9
ماش (لوبيا ذهبية)	*Phaseolus mungo*	26.9	1.6	46.3	n.a	n.a
(فاصولياء مونكو)	*Phaseolus aureus*	26.7	1.3	51.7	21.7	3.8
فاصولياء ليما	*Phaseolus lunatus*	25.0	1.6	n.a	n.a	3.9
الحمص	*Cicer arietinum*	22.7	5.0	54.6	10.7	3.0
الفول	*Vicita faba*	26.7	2.3	n.a	n.a	3.6
العدس	*Lens culinaris*	28.6	1.6	57.6	11.9	3.6

[a] النتائج متوسطات تعبر عن الوزن % في المادة الجافة.

[b] 6.25 × N.

[c] غير محلل.

الجدول 3.16: الحموض الأمينية الأساسية في البقوليات (غ/16 غ N).

الحمض الأمينـــي	فول الصويا	الفول
سيستين	1.3	0.8
ميثومين	1.3	0.7
ليسين	6.4	6.5
أيزولوسين	4.5	4.0
لوسين	7.8	7.1
فينيل ألانين	4.9	4.3
تايروزين	3.1	3.2
ثريونين	3.9	3.4
تربتوفالن	1.3	n.a
فالين	4.8	4.4

a.n غير محلل

الجدول 4.16: توزيع (%) بروتينات البقول وفق أجزاء أوسبورن.

الجزء	فول الصويا	الفول السوداني	البازلاء	فاصولياء مونكو	فول
ألبومين	10	15	21	4	20
غلوبيولين	90	70	66	67	60
غلوتيلين	0	10	12	29	15

الجدول 5.16: الوزن الجزيئي ومعامل الترسيب لغلوبيولينات 7 S و11 S من البقول.

البقل	غلوبيولين 7 S		غلوبيولين 11 S	
	معامل الترسيب	الوزن الجزيئي (كيلودالتون)	معامل الترسيب	الوزن الجزيئي (كيلودالتون)
فول الصويا	7.9 ($S_{20,w}$)	193	12.3 ($S_{20,w}$)	360
فول سوداني	8.7 (S_{20})	190	13.2 ($S_{20,w}$)	340
بازلاء	8.1 (S_{20})		13.1 (S_{20})	398
فاصولياء خضراء	7.6 ($S_{20,w}$)	140	11.6 ($S_{20,w}$)	340
فول	7.1 ($S_{20,w}$)	150	11.4 ($S_{20,w}$)	328

متوزعة بشكل منتظم خلال التتابع. وقد حفظ مواقع التشطر β/α في جميع البروتينات التـــي درست حتـــى الآن (قارن الجدول 7.16)، ومن الواضح أن تشطر طلائع البروتين يحدث بتكرار ذاته، بطريقة نوعية جداً، وبوجود بروتينازات لم تميز بعد. لا يتصل السكر مع الغلوبيولينات 11S، إلا أن الاستثناءات موجودة.

تتكون غلوبيولينات 7 S من ثلاثي تحت وحدات (Mr ~ 50000) قد تكون متماثلة أو مختلفة (الأشكال متجانسة أو مختلفة بولي ميرية). ويوجد القليل من المعلومات المتاحة عن البنية الثالثية والرابعية. ويمكن أن تتكون تحت الوحدات من ثلاثي بولي ببتيدات (α, β, γ) التـــي تتشكل من تحت وحدات سليمة (سلف بروتينـــي) نتيجة التحلل البروتينـــي. يلاحظ وجود تحت وحدات سليمة وتحت وحدات فيها رابطة متشطرة واحدة لأن تتابع الحموض الأمينية في مواقع التشطر β/α (240/239 في الجدول 8.16) وβ/γ (377/376 في الجدول 8.16) متنوعة (الجدول 9.16). لوحظ أن تحت واحدات سليمة وتحت وحدات برابطة تشطر واحدة بخلاف سلوك تحت الوحدات غلوبيولين II S وهكذا فإن الرابطة N (376) وD (377) في فيسيلين K47 تنشطر، إلا إن الروابط ED المقابلة في بروتينات الفيسيلين الأخرى لم تنشطر (قارن الجدول 9.16).

الجدول 6.16: تتابع الحموض الأمينية لتحت وحدات β/α لغلوبيولينات S 11، 1 ليغومين J (Pisum sativum) و2 غلاسينين A_2B_{1a} (Glycine max).

```
  1          10          20          30          40          50          60
1 L ATSSEFDR L ---NQCQLD S INALEPDHR V VSEAGLTET W NPNHPELKC A GVSLIRRTI D
2 - -----LRE Q AQQNECQIQ K LNALKPDNR I ESEGGFIET W NPNNKPFQC A GVALSRCTL N
 61          70          80          90          100         110         120
1 P NGLHLPSF S PSPQLIFII Q GKGVLGLSF P GCPETYEEP R SSQSRQ--E S RQ------- Q
2 R NALRRPSY T NGPQEIYIQ Q GNGIFGMIF P GCPSTYQEP Q ESQ--QRG- R SQ---R--P Q
 121         130         140         150         160         170         180
1 Q G-------- - --------- - --------- - -DSHQKVRR F RKGDIIAIP S GIPYWTYNH G
2 - --------- - --------- - --------- - -DRHQKVHR F REGDLIAVP T GVAWWMYNN E
 181         190         200         210         220         230         240
1 D EPLVAISL L DTSNIANQL D STPRVFYLG G NPETEFPET Q EEQQGRHR- Q KHSYPVGRR S
2 D TPVVAVSI I DTNSLENQL D QMPRRFYLA G NQEQEF-LK Y QQQQQG--- - -----GSQSQ K
 241         250         260         270         280         290         300
1 G HH-QQEEE S EQQNEGNSV L SGFSSEFLA Q TFNTEEDTA K RLRSPRDE- R S-QIVRVEG G
2 G K--QQEEE - ---NEGSNI L SGFAPEFLK E AFGVNMQIV R NLQGENEEE D SGAIVTVKG G
 301         310         320         330         340         350         360
1 L RIIKG--R - -T------- - -----EE-E K -EQ--SH-- - --SHSHREE K EE------- -
2 L RVTAPAMR K P----QQ-- - ---E-EDDDD E EEQ-P--Q- C VET-DKGCQ - --------- -
 361         370         380         390         400         410         420
1 - --------- - ----EEEEE E DEEE----- - KQ-RS---- - -----EE-R - ------KNGL E
2 R -----OSKR SR------- - --------- - --------- - --------- - -------NGI D
 421         430         440         450         460         470         480
1 E TICSAKIR E NIADAARAD L YNPRAGRIS T ANSLTLPVL R YLRLSAEYV R LYRNGIYAP H
2 E TICTMRLR Q NIGQNSSPD I YNPQAGSIT T ATSLDFPAL W LLKLSAQYG S LRKNAMFVP H
 481         490         500         510         520         530         540
1 W NINANSLL Y VIRGEGRVR I RSCELPTNT M FDNKLRKGH L VVVPQNFVV A EQAGEEEGL E
2 Y TLNANSII Y ALNGRALVQ V VNCN-G-ER V FDGELQEGG V LIVPQNFAV A AKSQSDN-F E
 541         550         560         570         580         590         600
1 Y VVFKTNDR A AVS-HVQQ- - -VFRATPSE V LANAFGLRQ R QVTELKLSG N RGPM-VH-P -
2 Y VSFKTNDR P -SIGNLAGA N SLLNALPEE V IQHTFNLKS Q QARQVK--N N N-PFSFLVP P
 601         610         620
1 R -SQSQSH
2 Q ESQ--RRA V A
```

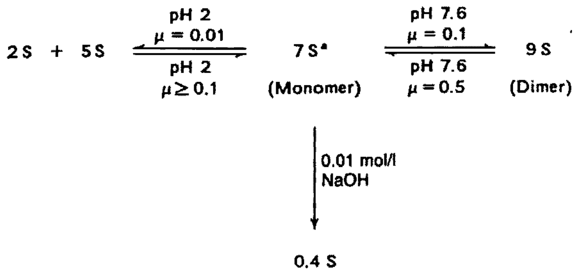
[a] تنتهي α-بولي ببتيد بـــ Asn(417) وتبدأ β-بولي ببتيد بـــ Gly (418). تتصل سلسلتـــي البولي ببتيد برابطة ثنائية الكبريت بين Cys(92) وCys (424). ويحتمل أن تشكل ثمالتـــي السيستئين لبولي ببتيد ألفا (16 ,49) جسر ثنائي الكبريت ما بين الجزيئات، -: فراغ لتكثير التماثل.

إن تتابع الحموض الأمينية للغلوبيولين 7 S في تحت وحداته لعدد من البقوليات معروف وقد اشتق بمعظمه من تتابع، النيوكليوتيدات في الحموض النووية المرمزة. ونرى في الجدول 8.16 أن تتابع فاصولين من *الفاصوليا الحقلية* (*Phaseolus vulgaris*) وفيسيلين من البازلاء (*Pisum Vulgaris*) وβ-كونكلايسينين (β) *من فول الصويا* (*Glycine max*)، ويتصف التتابع هنا بأنه أكثر تجانساً مما هو عليه في غلوبيولينات 11S، وهو موجود بين بروتينات مختلف البقوليات، إلا أنه قد يوجد اختلاف في منطقة النهاية N أو منطقة النهاية C وليس داخل البنية. تنضم السكريات إلى غلوبيولينات 7 S بحدود مختلفة، وتبلغ كمية السكريات 0.5-1.4% في الفيسيلين الآتـــي من البازلاء و1.2-5.5% في فاصولين من الفاصوليا الحقلية و2.7-54% في β-كونكلايسينين، الآتـــي من فول الصويا، وأن بُنـــى ثمالات قليل السكريد معروفة جزئياً، وفي β-كونكلايسينين كمثال يرتبط 6-8 ثمالات من المانوز إلى Asn في البنية المتشعبة عبر ثمالتـــي N-أسيتيل غلوكوز أمين.

الجدول 7.16: تتابع الحموض الأمينية في جوار موقع الفصم β/α (417/418 في الجدول 6.16) لتحت وحدات مختلف غلوبيولينات 11 S. (–: مسافة لتكثير التجانس، ...: التتابع غير معروف).

البروتين	420
Legumin J (*Pisum sativum*)	--KNGLEETI CS
Legumin A (*Pisum sativum*)	D-- NGLEETVCT
Glycinin A_2B_{1a}(*Glycine max*)	--- NGI DETI CT
Glycinin $A_5A_4B_3$ (*Glycine max*)	ETRNGVEENI CT
Glycinin A_3B_4(*Glycine max*)	QTRNGVEENI CT
Glycinin $A_{1a}B_{1b}$(*Glycine max*)	--- NGI DETI CT
Glycinin $A_{1b}B_2$(*Glycine max*)	. . . NGI DETI CT
Cruciferin(*Brassica napus*)	--- NGLEETI CS
Legumin β_1(*Vicia faba*)	D-- NGLEETVCT
Legumin B(*Vicia faba*)	--RNGLEETI CS
Avenin(*Avena sativa*)	--- NGLEENFCD
Glutelin(*Oryza sativa*)	NGLDETFCT

في الشروط التـــي لا تعطي التمسخ تملك غلوبيولينات 11 S و7 S ميلاً إلى أن تسلك سلوكاً معكوساً في حالتـــي التفكك والارتباط، التـــي تعتمد في الأساس على pH وقوة التأين، ولهذا يمكن أن تسلك وفق أنماط مختلفة. وعادة ما تكون غلوبيولينات 11 S أكثر ثباتاً من غلوبيولينات 7 S، ويلاحظ خاصة أنها مترافقة فقط عندما تكون في منطقة التعادل الكهربائي، حيث يحدث الترسب في نقطة التعادل الكهربائي عندما تكون القوة الأيونية منخفضة (قارن 1.2.1.3.16).



الشكل 1.16: تفارق وتكدس غلوبيولين 7 S فول الصويا

[a] الوزن الجزيئي: 193 كيلو دالتون.

إذا كان الوسط له pH = 7.6 وخففت القوة الأيونية من $\mu = 0.5$ إلى $\mu < 0.1$ يتفكك غلوبيولين 11 S للصويا بصورة متدرجة (α, β: البروتينات الحامضية والقلوية).

$$11\ S\ (6\ \alpha\beta) \rightarrow 7.5S\ (3\alpha\beta) \rightarrow 3S(\alpha\beta) \quad (1.16)$$

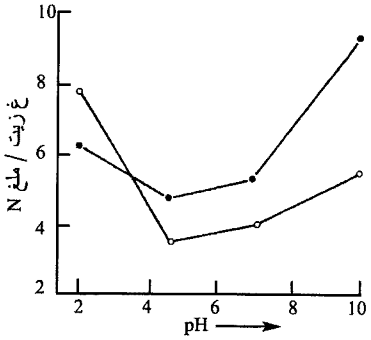
ويحدث التفكك الكامل عند إرجاع الروابط ثنائية الكبريت بوجود عوامل تساعد على بسط البروتين (عدم طيه) مثل اليوريا أو SDS.

$$(\alpha\beta) \rightarrow \alpha + \beta \qquad (2.16)$$

ويوجد في غلوبولين 7 S للصويا خواص مماثلة، كما يوضحها الشكل 1.16. وبالتالي فإن الوزن الجزيئي يعتمد بقوة على pH وعلى القوة الأيونية.

يختلف الثبات الحراري للغلوبيولينات 11 S و7 S، فالغلوبيولينات 7 S تتخثر في محلول 10% ملحي في الدرجة 99°م، في حين تبقى 11S ذوابة، وإذا انخفضت القوة الأيونية إلى μ = 0.001 ينعكس الوضع. ومن المعروف أن البروتينات المتأنية (المتفككة) يسهل تخثرها حرارياً بصورة أفضل من البروتينات اللامتفككة، لذا فإن الغلوبيولين 11 S يتفكك بالقوة الأيونية الضعيفة ويتحول إلى حالة غير مستقرة، كما هو مبين أعلاه. على كل حال فتحت هذه الظروف تستقر بروتينات غلوبيولين 7 S بالترابط.

إن تركيب الحموض الأمينية لنوعي بروتينات في فول الصويا، ما عدا الميثيونين، متشابهة تماماً (الجدول 10.16). إلا أنه يوجد فيها اختلاف كبير في ما تحويه من الكربوهيدرات. فغلوبيولينات 7 S تحوي 5% كربوهيدرات بينما تحوي بروتنيات غلوبيولين 11 S أقل من 1%. تمتلك بروتينات البقول قوة تهلم ملحوظة. وتعتمد خواص الهلام على البروتين المستعمل وظروف الإنتاج (pH، أنواع الأيونات، القوة الأيونية، درجة الحرارة). وهي مناسبة لإنتاج الرغاوي والمستحلبات.



الشكل 2.16: يعمل غلوبيولين فول الصويا كعوامل استحلاب (بحسب *Aoki* et al.، 1980) سعة مستحلب زيت في الماء بعد إضافة غلوبيولين 11 S (–o–) و7 S غلوبيولين (–•–) ضد pH.

يسلك غلوبيولين 7S في مجال pH ما بين 4-10 مسلك عامل استحلاب جيد وأفضل من غلوبيولين 11 S، عندما تتم المقارنة بالسعة (الشكل 2.16) وبثباتية مستحلب زيت/ماء. تؤدي الحلمأة الحمضية الجزئية إلى تحسين خواص الاستحلاب.

2.1.2.16 المؤرجات (المثيرات للحساسية) Allergens

التحسس الغذائي حالة مرضية تسببها تفاعلات مناعية أحدثت بتناول الطعام. وتصنف التفاعلات الأخرى التـــي لا تقوم على أساس آلية مناعية خاصة على أنها عدم تحمل. ويقدر أن 1-2% من البالغين وحتـــى 8% من الأطفال يعانون من حساسية غذائية. فالأفراد المؤهبون جينياً تتطور لديهم الحساسية من الغذاء على مرحلتين. في المرحلة الأولى، مرحلة التحسيس،حيث يقوم المؤرج (= مستضد، قارن 3.6.2) بالبدء بتفاعلات تقود إلى تشكيل ضد نوعي للمؤرج من غلوبيولين المناعي النمط E (IgE)، وتستمر هذه العملية بدون التسبب بتغيرات ملحوظة تؤثر في الشخص. وفي المرحلة الثانية ينضم المؤرج إلى جزيء IgE مؤدياً إلى تحرير وسيط فعّال فارماكولوجياً، أي هيستأمين، لوكوترين، بروستاغلاندين D_2 تستطيع هذه الوسطاء أن تبدأ

بالالتهابات. والصفة النوعية الخاصة لـــ IgE تتوافق مع بعض الملامح البنيوية للمؤرج. ولذلك فإن IgE يتفاعل ضمن تفاعل جانبـــي اعتراضي ليس فقط مع المستضد الذي ولد IgE وإنما مستضدات أخرى فيها جزئياً بنيات مشابهة للمركبات التـــي لعبت دور الحساسات. ومثال ذلك، غبار طلع البتولا التـــي تدخل الجسم عبر الجهاز التنفسي وتنتج IgE الذي يدخل في تفاعل اعتراضي مع بروتينات من التفاح، البندق، الجزر، كرفس، مشعلاً الحساسية.

الجدول 8.16: تتابع الحموض الأمينية لتحت وحدات[a] غلوبيولين 7 S،

1) β-كونغلاسينين α′ (*Glycine max*)، 2) فاصولين (*Phaseolus vulgaris*)، 3) فيسيلين (*Pisum sativum*)

```
 1             10             20             30             40           50
1b-  ---DEDEEQDKES QESEG SES QREPR R HKNKNPFHFNS KR-  F QTLF KNQ
2 A  TS LREEEEE----S QD--- ----------------NPFYFNS DNS  WNTLF KNQ
3 -  ----------R-------- -SDPQ----------NPFI FKSNK-F QTLFENE
 51            60             70             80             90          100
1 Y  GH VRVLQRFNKRS QQLQN LRD YRI LE F NSKPNTLLLPHHAD A DYLI VI L
2 Y  GHI RVLQRFDQQS KRLQN LED YRLVE F RSKPETLLLPQQAD A ELLLVVR
3 N  GHI RLLQKFDQRS KI FEN-QNY R LLEY KSKPHTI FLPQHTDA DYI LVVL
 101           110            120            130            140         150
1 N  GT AI LTLVNNDDR DS Y-N LQS G DA-L -----RVPAGTTFYV V NPDNDEN
2 S  GS AI LVLVKPDDR REYFF LTQGDNPI F SDNQKI P------- --------
3 S  GK AI LTVLKPDDR NS F-N -ER G DT-I -----KLP------- --------
 151           160            170            180            190         200
1 L  RMI AGTTF YVVNP DNDEN LRMI TLAI P VNKPERFESFFLSS T QAQQS YL
2 -  ---AGTI FYLVNP DPKED LRI I QLAMP VNNPQ-I HEFFLSS T EAQQS YL
3 -  ---AGTI AYLVNR DDNEE LRVL DLAI P VNRPGQLQSFLLSG N QNQQNYL
 201           210            220            230            240         250
1 Q  GF SKNI LEAS YDT KFEEI NKVL FGREE GQQ-Q---G---EE R----LQE
2 Q  EF SKHI LEAS FNS KFEEI NRVL F-EEE GQQ------------ --EEGQQE
3 S  GF SKNI LEAS FNT DYEEI EKVL L-EE H EKETQHRRSLKD-K R-QQS QEE
 251           260            270            280            290         300
1 S  VI VEI SKKQI REL SKHAK SSS RKTI S S EDKPFNLGSRDPI Y S NKLGKLF
2 G  VI VNI DSEQI EEL SKHAK SSS RKSHS ---KQ-D----NTI - G NEFGNLT
3 N  VI VKLSRGQI EEL SKNAK STS KKSVS S ESEPFNLRSRGPI Y S NEFGKFF
 301           310            320            330            340         350
1 E  I T-QRN-PQLRDL DVFLS VVD MNEGAL FLPHFNSKAI VVLV I NEGEANI
2 E  RT-D-N----S-L NVLI S SI E MKEGAL FVPHYYSKAI VI LV V NEGEAHV
3 E  I TPEKN-PQLQDL DI FVN SVE I KEGS L LLPHYNSRAI VI VT V NEGKGDF
 351           360            370            380            390         400
1 E  LVGI K-------------EQ QQR QQ--- EEQ--P------LEV R KYRAELS
2 E  LVGPK-------------GN ---- KE---------------T-LEF E SYRAELS
3 E  LVGQR-------------NEN QQE QRKEDDEEEEQGEEEI NKQV Q NYKAKLS
 401           410            420            430            440         450
1 E  QDI FVI PAGYP VMVNATS DLNF-F-AF G------I NAENNQR N FLAGS KD
2 K  DD VFVI PAAYP VAI KATS NVNF--TGF G------I NANNNNR N LLAGKTD
3 S  GD VFVI PAGHP VALKASS NLDL-L-GF G------I NAENNQR N FLAGDED
 451           460            470            480            490         500
1 N  VI SQI PSQV--QE---LA FPRS AKDI ENLI KSQ-SESYFVD A----QPQ
2 X  VI SSI GRALDGKD VLGLT FSGS GEEV MKLI NKQ-SGSYFVD G HHHQQEQ
3 N  VI SQVQRPV--KE---LA FPGS AQEV DRI LENQ-KQSHFAD A----QPQ
 501           510            520            530
1 Q  KEE-GN-------KGRKGP LSSI LRAF-Y
2 Q  K---GS HQQEQQK GRKG- -------AF VY
3 Q  RE-RGS--RE-TR DR--- LSS V
```

[a] β/α موقع الفصم: 240/239, γ/β موقع الفصم: 377/376، —— فراغ لتكبير التجانس.

[b] حذفت في الجدول النهاية N لـــ β-كونغليسين لتوضيح التجانس. وهي تتألف من التتابع التالي:

VEEEEECEEGQIPRPRPQHPERERQQHGEKEEDEGEQPRPFPFPRPRQPHQ EEEHEQKEEHEWHRKEEKHGGKGSEEEQDEREHPRPHQPHQKEEEKHEW HKQEQKHQGKESEEEEEDQ

الجدول 9.16: تتابع الحموض الأمينية في جوار موقع التشطر β/α (240/239 في الجدول 8.16)
موقع التشطر β/γ (377/376 في الجدول 8.16) لتحت وحدات مختلف من غلوبيولين S 7. –): فراغ لتوسيع التجانس.

البروتين	α/β 240		β/γ 377	
Phaseolin (*Phaseolus vulgaris*)	–	–	–	–
Vicilin (*Pisum sativum*)	K	D	E	D
Convicilin (*Pisum sativum*)	R	D	E	D
Vicilin 50k (*Pisum sativum*)	R	D	E	D
Vicilin 47k (*Pisum sativum*)	K	D	N	D
β-Conglycinin α′ (*Glycine max*)	–	–	–	–
β-Conglycinin β (*Glycine max*)	–	–	–	–
α-Gossypulin B (*Gossypium sp.*)	–	–	–	–

الجدول 10.16: تركيب الحموض الأمينية S 7 و S 11 غلوبيولينات الصويا.

حمض أمينـــي	غ حمض أمينـــي/ 100 غ بروتين	
	غلوبيولين S 7	غلوبيولين S 11
Asx	11.18	13.10
Thr	3.14	3.37
Ser	4.79	4.16
Glx	17.54	18.03
Pro	5.21	5.40
Gly	3.37	3.97
Ala	3.66	3.55
Cys	1.52	1.44
Val	4.68	5.05
Met	0.43	1.84
Ile	4.99	4.69
Leu	8.15	7.17
Tyr	3.51	4.05
Phe	5.55	5.73
His	2.32	2.22
Lys	6.26	4.88
Arg	7.37	7.75

يوجد منطقة مكونة من 5-7 حمض أمينـــي في المستضد هي المسؤولة عن الارتباط مع IgE وتسمى حاتمة المستضد (epitope). وحاتمة المستضد هذه أما أن تكون جزءاً من التتابع (حاتمة مستقيمة)، أو أن تكون كما في أكثر الحالات تمالات من الحموض الأمينية مجتمعة مع بعضها لتعطي انطواءً للبروتين وعندما تسمى "حاتمة الهيئة الفراغية".

لا يحدث التحسس فقط عن طريق تنشق المؤرج بل يحدث أيضاً عن طريق الجهاز الهضمي. وهذه هي حالة التأثير المؤرج للحليب، والبيض، وبروتينات السمك، وبعض البروتينات النباتية مع الأفراد الحساسين. المؤرجات بروتينات أو غلايكوبروتين موجودة في الغذاء. ومنها في النباتات المغذية الفول السودانـــي وبقية البقوليات والبندق والمكسرات الأخرى بالإضافة إلى كرفس وبعض التوابل. ويضم الجدول 11.16 بعض المؤرجات المعروفة والمميزة على أنها مؤرجات نباتية. بعضها مثل Mal d1 فيه درجة عالية من التماثل في تتابعه مع المؤرجات الرئيسية لغبار طلع البتولا وأنواع كثيرة من الفاكهة ذات النواة والفاكهة التفاحية والكرفس (APi gI) والجزر. تختلف الثباتية الحرارية للمؤرجات (الجدول 11.16)، فمؤرجات فول الصويا تصمد تجاه الطبخ بالميكرويف (25 دقيقة)، ولكن المؤرج (APi gI) شديد التأثر بالحرارة لدرجة أنه لا يمكن الكشف عنه في الكرفس بعد تعريضه لحرارة 100°م لمدة 30 دقيقة.

2.2.16 الإنزيمات Enzymes

يهتم في كيمياء الأغذية بالأشكال المختلفة من ليبوأوكسيجيناز (قارن 2.2.7.3) لأنها تؤثر بقوة في رائحة البقول. اليورياز، تحملهة اليوريا موجودة في فول الصويا بتركيز عالٍ نسبياً. ويكشف عن المعاملات الحرارية لمحضرات فول الصويا بقياس نشاط هذا الإنزيم.

$$H2 - CO - NH_2 + H_2O \rightarrow CO_2 + 2NH_3 \quad (3.16)$$

الجدول 11.16: أمثلة من المؤرجات في الأغذية النباتية.

الغذاء	المؤرج	الوزن الجزيئي	الخصائص	الثبات[a]
الفول السوداني	Ara h1	$6.3 - 6.6 \times 10^4$	75 Gobulin (vicilin) glycoprotein	عالية
	Ara h2	17.000	Glycoprotein	متوسط
فول الصويا	Glycinin	$3.5 - 3.6 \times 10^5$		متوسط
	β–Conglycinin	156,000	Glycoprotein	غير معروف
	2 S Globulin	18,000		متوسط
	Kunitz trypsin inhibitor	21,500		متوسط
خردل	Sin a1	14,000	2 S Albumin	عالية
الرز	16 kDa allergen	16,000	Albumin	متوسطة
كرفس جذور	Api g1	ca. 16.000		منخفضة
كرفس جذور	Profilin	$1.5 - 1.6 \times 10^4$	2 Isoforms	متوسطة
تفاح	Mal d1	$1.7 - 1.8 \times 10^4$		منخفضة
تفاح	Mal d3	11,410		عالي
دراق	Pru p1	9178		عالي
مشمش	Pru ar3	9178		عالي
كرز	Pru av3	9200		عالي

[a] الثبات الحراري.

3.2.16 مثبطات البروتيناز والأميلاز Proteinase and Amylase Inhibitors

1.3.2.16 الحدوث والخصائص Occurrence and Properties

إن مثبطات الهيدرولاز، وهي نفسها بروتينات تشكل معقدات اتحاد عنصري Stiochiometric غير فعال مع الإنزيمات وتتوزع في الأحياء الدقيقة والنباتات والحيوانات. بمعزل عن مثبطات البروتينازات وهي مجموعة مدروسة جيداً من المثبطات، فإن عدداً من البروتينات المثبطة للأميلاز هي معروفة.

من ضمن العدد الكبير من مثبطات البرتينازات يُهتم في كيمياء الأغذية فقط بتلك المثبطات الموجودة في الأغذية، ومنها بصورة خاصة المثبطات الموجودة في بياض البيض والبذور النباتية والدرنات النباتية. ويعطي الجدول 12.16 أهم مصدر من مثبطات البروتينازات التـــي لها وزن الجزيئي بين 5000-6000. ويذكر أن البروتينازات تختلف بشدة صفتها النوعية، حيث نجد أن بعض المثبطات تثبط التربسين فقط ويمكن أن تعمل على التربسين والكيموتربسين، وبعضها يثبط البروتينازات الآتية من الميكروبات أو النباتات، مثل سبتيليسين أو باباين. توجد مثبطات البروتينازات غالباً في بذور النباتات، ولكنها ليست مقتصرة عليها. فهي توجد في بذور البقوليات (في فول الصويا 20غ/كغ، والفاصولياء البيضاء 3.6غ/كغ، والبازلاء 1.5غ/كغ، وفاصولياء مونكو 0.25غ/كغ) وفي درنات فصيلة الباذنجية (البطاطا 1-2غ/كغ)، والحبوب (2-3غ/كغ) تحوي تراكيز عالية

نسبياً. وتعتمد كمية المثبط الموجودة كثيراً على الصنف ودرجة النضج ومدة التخزين.

الجدول 12.16: مثبطات البروتينازات ذات المنشأ النباتـي والحيوانـي.

المصدر/المثبط	الوزن الجزيئي	يثبط[a]						
		T	CT	P	Bs	AP	SG	PP
النسج الحيوانية								
بنكرياس بقري								
كازال مثبط	6153	+	–	–				
نيتز مثبط	6512	+	+	–	–	–	+	
بيض الدجاج								
أفوموكويد	27 – 31.000	+	–		–			
مثبط أوفو	44 – 52.000	+	+	–	+	+		
فيسين باباين – مثبط	12.700	–	–	+	–			
نسج نباتية								
فصيله صليبية								
[b]*Raphous sativus*	8 – 11.200	+	±	–	+	+		
[b]*Brassia junceab*	10 – 20.000	+	±					
الفصيلة البقولية								
[b]*Arachis hypogaea*	7500 – 17.000	+	+					
[b]*Cicer arietinum*	12.000	+	+					
فول الصويا								
مثبط نيتز	21.500	+	+	–	–			
مثبط بومان بيرك	8000	+	+	–	+			
[c]P.coccineus	8800 – 10.700	+	+					
[c]P.lunatus	8300 – 16.200	+	+	–	–	±		
[c]P.vulgaris	8 – 10.000	+	+	–	–			
[b]Pisum sativum	8 – 12.800	+	+					
فول	23.000	+	+					
[b]Ipomoea batatas	23 – 24.000	+	–	–	–	–		
الفصلية الباذنجانية								
بطاطا[b]	22 – 42.000c	±	±	–	±	±	±	±
الفصيلة البروميلياسية								
أناناس	5500	+	+					
النجيليات								
شعير[b]	14 – 25.000	±	–	–	±	±	±	
رز[b]		±	–	+				
[b]*Secall cerreale*	10 – 18.700	+	+	–				
ترتيكوم[b]	12 – 18.500	+	–	–				
ذرة صفراء[b]	7 – 18.500	+	+	–				

[a] T: تربسين، CT: α-كيموتربسين، P: بابين، Bs: بروتيازات من العصوية الرقيقة، AP: أنواع الرشاشية البروتينيازات، SG: بروتيازات من المُتَسلْسِة، PP: المِكْنسية، واع بروتينيازات، +: تثبيط، – : عدم التثبيط، ±: يتثبط ببعض المثبطات من مصدر خاص.

[b] حاصل جمع خواص مختلف المثبطات.

[c] تحت الوحدات 6-10,000.

غالباً ما يوجد عدة أنواع من المثبطات في المواد النباتية، التـــي تختلف بنقاط تعادلها الكهربائية وبدرجة تخصصها تجاه البروتينازات، وبنشاطها النوعي، وبثباتها الحراري. وكمثال حلل 30 نوعاً من البقول وتمّ تعيين تسعة مثبطات ونقي منها خمسة فقط.

قد يسبب الغذاء الذي يحتوي المثبطات مشاكل تغذوية. وكمثال تغذية الجرذان والفراريج على دقيق صويا خام تؤدي إلى نفطة (بثرة) بنكرياسية عكوسة. حيث يُعطى إفراز عصير البنكرياس المتزايد إلى زيادة إطراح النيتروجين في البراز، إضافة إلى ذلك يتطور الضرر إلى تثبيط للنمو الذي يمكن أن يزال بإضافة الميثيونين، ثريونين والفالين إلى الغذاء. وتدل هذه النتائج أن معدل النمو الضعيف قد يرجع إلى نقص بعض الحموض الأمينية، نتيجة زيادة إطراح النيتروجين. وفي الواقع فإن التأثيرات المحتملة لمثبطات البروتيناز ليست كلها مفهومة تماماً.

الجدول 13.16: المراكز الفعّالة في مثبطات من نوع *بومان – بيرك*

الإنزيم المثبط	المركز الفعال	الحدوث
تربسين	Lys–X	فاصوليا ادزوكي (API II)
		حمص
		فاصولياء البستان (GBI I)
		فاصولياء ليما (LBI IV)
		فول الصويا (BBI)
		دستريا (مثبط II)
	Arg–X	فاصولياء البستان (GBI II)
		فول الصويا (مثبط C II)
		فول الصويا (مثبط D II)
α-كيموتربسين	Leu–X	فاصولياء ليما (LBI IV)
		فول الصويا (BBI)
	Tyr–X	فاصوليا ادزوكي (API II)
		حمص
	Phe–X	فاصولياء البستان (PVI II)
		فاصولياء ليما (LBI IV')
ايلاستين	Ala – X	فاصولياء البستان (GBI II)
		فول الصويا (مثبط C II)

2.3.2.16 البنية Structure

عزل الكثير من مثبطات البروتينازات ووضحت بنياها، حيث يحتوي المركز الفعّال على الأغلب رابطة ببتيدية خاصة لتثبيط الإنزيم، مثل X–Lys أو X–Arg في مثبطات التربسين وX–Leu، X–Phe، X–Tyr في مثبطات كيموتربسين (الجدولين 13.16، 14.16). وتعرف مثبطات تثبط التربسين والكيموتربسين وتحوي فقط رابطة ببتيدية خاصة بالتربسين في المركز الفعّال، مثل مثبطات كونيتز من بنكرياس البقر وفول الصويا (قارن الجدول 14.16). وتوجد مثبطات ذات رأسين تحوي مركزين فعالين، وكلا المركزين موجهان إلى التربسين أو إلى التربسين وكيموتربسين، ومثالها مثبطات *بومان – بيرك* التـــي وجدت في البقوليات (قارن الجدول 14.16). وتتوضع مراكزها الفعّالة في موقعين متجانسين في سلسلة الببتيد، كل منها مكوّنة من حلقة من 29 حمضاً يحملها جسر ثنائي الكبريت (قارن 2.3.2.4.1). وفي هذه الطريقة ينكشف المركز للتماس مع الإنزيم. ويمكن أن ينكشف المركز بهيئة فراغية أخرى مناسبة، كما هو حالة مثبط كونيتز من فول الصويا. وقد بينت التحاليل بأشعة اكس أن معقد مثبط التربسين يتدخل منه 12 ثمالة حمض أمينـــي عند التماس مع الإنزيم ومنها التتابع (61) Ser – Phe(66) مع المركز

الفعال (63) Arg – Ile-(64).

الجدول 14.16: تتابع الحموض الأمينية في منطقة المراكز الفعّالة لمثبطات البروتينازات

المثبط	التتابع في المركز الفعال[a]	الأنزيم المثبط[b]
بنكرياس بقري كازال مثبط	18 NGCPRIYNPVCG	T
مثبط كونيتز	15 TGPCKARIIRYF	T,CT
فول صويا مثبط كونيتز	63 SPSYRIRFIAFG	T,CT
مثبط بومان-بيرك	16 CACTKSNPPQCR	T
	43 CICALSYPAQCF	CT
فاصولياء ليما مثبط IV	26 CLACTKSIPPQCR	T
	53 CICTLSIPAQCV	CT
بطاطا، تحت الوحدة A	60 PVVGMDFRCDRV	CT
ذرة	25 GIPGRLPPLZKT	T

[a] المركز الفعّال تحته خط.
[b] T: تربسين، CT: α-كيموتربسين.

ينشطر المثبط *بومان* – *بيرك* من فول الصويا، وهو مثبط ثنائي الرأس، إلى شطيرتين بتفاعل سيانيد بروميد – (Met (27) Arg (28)) بتفاعل البيسين ((Asp (56) – Phe (57)) (قارن الشكل 25.1). وتضم كل شطيرة سابقة مركزاً فعّالاً، وبالتالي تقوم بتبيط إنزيم واحد مع بقاء 84% من النشاط لإنزيم التربسين و16% لإنزيم كيموتربسين مقارنة مع المثبط الواطن.

تؤدي التعديلات في المركز الفعّال للمثبط إلى تغيرات في خصائصه، وكمثال Arg(63) في المثبط كونيتز من فول الصويا يمكن أن يستبدل بـــ Lys بدون أن يتغير سلوك المثبط، ولكن عند استبداله بـــ Trp يزول تثبيط التربسين ويزداد تثبيط كميوتربسين. وفي الحقيقة يمكن استبدال Ile (64) بـــ Ala، Leu أو Gly بدون تغير في نشاطه، بينما إدخال ثمالة تتابع من حموض أمينية مثل Ile (64) – Arg (63) – Glu (63a) يؤدي إلى إزالة كامل التثبيط ويجعل المثبط ركازة طبيعية للتربسين.

3.3.2.16 الوظيفة الفيزيولوجية Physiological Function

لا تعرف الوظائف البيولوجية لمعظم مثبطات البروتينازات نباتية المنشأ. يحدث خلال إنبات البذور والأبصال زيادة كما قد يحدث نقصان في تركيز المثبط، ولكن لم يتم إلا في حالات محدودة تثبيط الإنزيم داخلي المنشأ. ولربما يعمل المثبط ضد التلف الحادث في النبات والمتسبب من الحيوانات والحشرات أو الأحياء الدقيقة. ويستدل على ذلك من تثبيط البروتينازات في جنس Tribolium وTenebrio (كلاهما خنفساء الدقيق) وزيادة تركيز المثبط في أوراق البندورة والبطاطا بعد إصابتها بالمن أو يرقاته. تستطيع مثبطات البروتينازات من البطاطا أن تقوم أيضاً بتثبيط البروتينازات الموجودة في الأحياء الدقيقة الموجودة في عفن البطاطا، مثل *Fusarium Solani*.

4.3.2.16 تأثيرها على إنزيمات الإنسان Action on Human Enzymes

يمكن تعيين النشاط المثبط باستعمال إنزيمات حيوانية تجارية، أي استعمال تربسين بقري أو كيموتربسين بقري. إلا أن تقويم التأثير الكامن للمثبطات في صحة الإنسان يفترض أن التثبيط لإنزيمات الإنسان معروف. وتوضح البيانات الحالية أن المثبطات من البقوليات تثبط عامة تربسين الإنسان إلى الدرجة نفسها أو أقل قليلاً من تربسين البقري. وفي الجانب الآخر نجد أن كيموتربسين يتثبط بدرجة كبيرة بمعظم البقوليات. أما المثبطات الآتية من بياض البيض أوفوموكويد ومثبط أفو - بالإضافة إلى مثبط كازال من البنكرياس البقري جميعها لا تقوم بتثبيط إنزيمات الإنسان. في حين نجد أن المثبط *كونيتز* من البنكرياس البقري يثبط تربسين الإنسان ولا يثبط كيموتربسين. والحقيقة أن البيانات المستحصل عليها ترى أن الأرقام تعتمد على الركيزة المستعملة وعلى التحضيرات الإنزيمية وعلى شروط التفاعل، مثل نسبة الإنزيم إلى المثبط. وعلينا أن نأخذ بالاعتبار المثبط عند مروره خلال المعدة عند إجراء تقويم للتأثير المحتمل. (قارن الجدول 15.16). فالمثبطات كونيتز من فول الصويا، كمثال، تتعطل تماماً بالعصير المعدي للإنسان، ولا يتأثر مثبط بومان - بيرك من نفس المصدر. وتشير البيانات المتاحة أن متوسط كمية التربسين والكيموتربسين المنتج من قبل الإنسان في اليوم يمكن أن تتثبط بالكامل بخلاصات ناتجة من 100غ من فول الصويا الخام أو 200غ من العدس أو بقول أخرى.

الجدول 15.16: مقاومة المثبطات[a] للببسين في pH2.

المصدر/المثبط	الفعّالية الباقية[b] (%)
فول الصويا، *مثبط كونيتز*	0
مثبط *بومان - بيرك* (BBI)	100
مستخلص	30 - 40
فاصولياء ليما، مثبط نمط BBI	70 - 93
فاصولياء كلوية، مثبط نمط BBI-	100
فاصولياء كنتكين مثبط نمط BBI-	100
العدس، مثبط نمط BBI-	83 - 100
الحمص، مثبطات	100
فول، مثبطات	
فاصولياء، مثبط تربسين - كيموتربسين	100
فاصولياء، مثبط تربسين	91
فول، مثبط تربسين	100

[a] زمن حضن مختلف.
[b] ضد تربسين الإنسان والحيوان والكيموتربسين.

5.3.2.16 التعطيل Inactivation

خضع تعديل مثبطات البروتينازات في سياق تصنيع الأغذية إلى كثير من الدراسات. وعلى العموم فإن المثبطات عطوبة حرارياً ويمكن أن تتعطل تقريباً بمعاملات حرارية مناسبة. وفي هذه المعاملات يبرز بوضوح أن المواد الأولية والمتشابتات الحرارية لها أهمية كبيرة (الزمن، درجة الحرارة، الضغط، محتوى الماء للعينة) (الجدول 16.16). ونجد كمثال أن تسليط البخار على فول الصويا لمدة 9 دقائق بالدرجة 100°م يسبب تخرب 87% من المثبطات (الجدول 17.16).

يمكن تقليل نشاط المثبط بعملية النقع، حيث يمكن أن تتبع بخطوة حرارية ضمن ظروف معتدلة. تؤدي معالجة فول الصويا وتحويله إلى بروتين معزول، وبروتين بنيوي، وبدائل اللحمة إلى تقليل نشاط المثبط تجاه التربسين، ولكن الفعالية الملاحظة يمكن أن تظل موجودة (الجدول 18.16).

يعزز فول الصويا نمو الجرذان إلى المستوى نفسه الذي يعطيه الكيزين عندما يزال 90% من نشاط المثبطات فيه (الجدول 19.16).

الجدول 16.16: تخرب مثبطات التربسين بالتسخين

العينة	العملية	التخرب (%)
دقيق الصويا	بخار مباشر، 100°م، 9 د	87
فول الصويا	10%Ca(OH)2, 80°م، 1 ساعة	100
فاصولياء Navy	تعقيم، 121°م، 5 د	80
	تعقيم، 121°م، 30 د	100
	تحميص جاف، 196-204°م، 20-25 ثا	75
فاصولياء Navy	طبخ تحت الضغط، 15 د	89
فاصولياء wingad	تعقيم	92
	نقع + تعقيم	95
حمص	تعقيم	54
فول	تعقيم، 120°م، 20 د	90
فول صغير	تعقيم	100
Black gram	طبخ، 100°م، 10 د	15
	تعقيم 108°م، 10 د	27
	تعقيم، 116°م، 10 د	38
بازلياء Cow	طبخ، 90-95°م، 45 د	52
	تعقيم، 121°م، 15 د	11
	تحميص، 210°م، 30 د	44
	تحميص، 240°م، 30 د	22
	طبخ بالبثق	19
فول سوداني	حرارة رطبة، 100°م، 15 د	100

الجدول 17.16: تعطيل مثبطات التربسين من فول الصويا بالبخار (100°م)

المعاملة بالبخار (د)	مثبط التربسين	
	التركيز (ملغ/غ كسبة صويا)	التعطيل (%)
0	40	0
3	30	25
6	16.5	59
9	5.2	87
12	1.7	96
15	0.9	98

6.3.2.16 مثبطات الأميلاز Amylase Inhibitors

وجدت بروتينات ثابتة نسبياً بالحرارة، ولها تأثير مثبط في أميلاز البنكرياس في الخلاصة المائية للفاصولياء البيضاء والقمح والشيلم. ونتيجة لثباتها الحراري العالي يمكن تحري النشاط المثبط في حبوب الإفطار وفي الخبز.

مثبط الأميلاز الآتـــي من الفاصولياء البيضاء عديم الاستقرار في المعدة ولا يغدو نشيطاً إلا إذا حضن مع الإنزيم في غياب النشا. وكنتيجة لذلك فليس له تأثير مقاس في هضم النشا من قبل الإنسان. وإن متوسط كمية المثبط الذي يدخل المعدة من الطعام صغيرة مقارنة مع نشاط الأميلاز الموجودة فطرياً في الإنسان.

الجدول 18.16: تثبيط نشاط التربسين البقري ببعض منتجات الصويا[a]

المنتج	المستخلص باستعمال	
	0.125 مول/ليتر H_2SO_4	0.01 مول/ليتر NaOH
فول صويا غير معامل (طراز Caloria)	51.5	33.7
سوبرو G 10	6.8	15.6
دقيق صويا	1.1	8.7
قطع TVPU 110	0	4.1
فلوكو صويا	0	1.9

[a] تثبيط 50% من كمية التربسين (ملغ) في غ ناتج. الركيزة: N^{α}-بنــزويل-L-أرجنين-p-نتروأنيليد.

الجدول 19.16: تأثير مثبطات تربسين فول الصويا على نمو الجرذان

كمية مثبط التربسين (ملغ/100 غ غذاء)	تعطيل (%)	وزن الجسم (غ)	نسبة كفاية البروتين (PER)
887	0	79	1.59
532	40	111	2.37
282	68	121	2.78
119	87	148	3.08
شاهد (الكيزين)		145	3.35

7.3.2.16 الاستنتاج Conclusions

يمكن القول كخلاصة أن كثيراً من الأغذية وهي في الحالة الخام تحوي مثبطات لإنزيمات هيدروليازات. والحرارة المستخدمة عادة في المنازل وفي الصناعة تعطل عموماً المثبطات بصورة شبه كاملة، ولذلك فإنه لا يتوقع حدوث ضرر على صحة الإنسان. وكنتيجة للاختلافات في الثبات الحراري الموجودة بين المثبطات يجب الانتباه إلى إجراء الضبط الحذر والدائم للمواد الأولية والمنتجات وبخاصة عند وجود مواد أولية جديدة وتطبيق إجراءات تصنيعية جديدة.

4.2.16 لاكتينات Lectins

إن اللاكتينات بروتينات تضم السكر وتختلف عن الأضداد والإنزيمات. وهي واسعة الانتشار في النباتات، فهي موجودة في أكثر من 600 ضرب من البقوليات. إحدى طرق كشفها تعتمد على حقيقة أن اللاكتينات تلتصق إلى كريات الدم الحمراء مسببة ترسبها (تراصها). ويجب الانتباه إلى أن بعض اللاكتينات (مثل تلك الآتية من فاصولياء pinto) تستطيع رص كريات الدم الحمراء فقط في حالة تعرضها إلى المعاملة بالبروناز أو التربسين. هذا ويمكن أيضاً كشف اللاكتينات عند ترسيبها عديد السكريد والغلايكوبروتينات. والأمثلة في الجدول 20.16 توضح أن البوليمرات الحيوية التـــي تحوي N- أستيل غالاكتوز أمين ترتبط بصورة مفضلة، ويوجد تخصص نوعي في السكريات الأخرى.

معظم اللاكتينات هي غلايكوبروتينات. وهي على العموم مكونة من عدد من تحت الوحدات (الجدول 20.16)، التـــي تتفكك مباشرة عند تغير pH أو القوة الأيونية. ومن الملامح المميزة لتركيب الحموض الأمينية فيها هو محتواها العالي من الحموض الأمينية الحامضية والهيدروكسيلية وغياب أو وجود القليل من الميثيونين.

برهنت الاختبارات التـــي جرت على الحيوان أن سميتها لا تتوازى مع نشاط إحداث التراص مع الكريات الحمراء. وهكذا فإن اللاكتين الآتـــي من فول الصويا والفاصولياء الخضراء سامة وليس اللاكتينات الآتية من البازلاء والعدس. هذه الملاحظات وغيرها تقترح أن هناك نشاطاً غير النشاط الذي يؤدي إلى تراص كريات الدم الحمراء هو المسؤول عن سميتها.

وينشأ أحد تأثيراتها السامة من كونها على الأقل جزئياً مقاومة للتحلل البروتينـــي في الجسم الحي. فبعد وصولها إلى الجهاز المعوي تلتصق بعض اللاكتينات إلى الخلايا الظهارية في طبقة البشرة للزغابات المعوية وتدخل الفراغ داخل الخلية مؤدية إلى ضرر استقلابـــي شديد.

تتهدم بعد الطبخ أو التجفيف بالحرارة نشاطات لاكتينات البقول وما يرافقها من تأثيرات سامة. فبعد التسخين إلى الدرجة 100°م لمدة 10 دقائق، يغدو فول الصويا، كمثال، خالياً من نشاط اللاكتين. لاكتينات بعض البقول أكثر ثباتاً مما ورد.

الجدول 20.16: حدوث اللاكتينات في الغذاء

المصدر	الوزن الجزيئي (كيلو دالتون)	تحت الوحدات	المكون – السكري: الكربوهيدرات (%)	المكون – السكري: كتل البناء	التخصص النوعي[a]
فول الصويا	122	4	6.0	D-Man, D-GlcNAC	D-GalNAc, D-Gal
فاصولياء خضراء	138-98	4	4.1	GlcN, Man	D-GalNAc
فاصولياء[b]	112	4	0		α-D-Man
عدس	52	2	2.0	GlcN, Glc	α-D-Man, α-D-Glc
بازلاء	53	4	0.3		α-D-Man, α-D-Glc
فول سوداني	11	4	0		α-D-Gal
بطاطا	20		5.2	Ara	D-GlcNAc
قمح	26		4.5	Glc, Xyl هكسوز أمين	D-GlcNAc

[a] تُرَسِّبُ بوليمرات حيوية تحوي كتل بنيوية (عديدات السكريد، غلابكوبروتينات، ليبوبولي سكريدات).

[b] *Canavalia eniformis*.

5.2.16 الكربوهيدرات Carbohydrates

يضم الجدول 21.16 قائمة بالكربوهيدرات الموجودة في البقوليات، والسكر الرئيسي فيها النشا، بما يعادل 75-80%. ما عدا فول الصويا الذي يشكل استثناء (الجدول 21.16) ويحتوي أربينوكزيلان وغالاكتان (3.6 و2.3% بالترتيب)، ويشكل النشا في الفول السودانـــي نحو ثلث الكربوهيدرات الكلية. توجد قليلة السكريات في البقول بتركيز أعلى مما هي عليه في الحبوب. ومن السكريات الدائمة في هذا الجزء سكروز، ستاكيوز، فيربا سكوز (الجدول 21.16).

الجدول 21.16: الكربوهيدرات في دقيق البقول[a]

الدقيق	غلوكوز	سكروز	رافينوز	ستاشيوز	فيرباسكوز	نشا
فاصولياء	0.04	2.23	0.41	2.59	0.31	51.6
فول	0.34	1.55	0.24	0.80	1.94	52.7
عدس	0.07	1.81	0.39	1.85	1.20	52.3
فاصوليا غرام (مانجو الخضراء)	0.05	1.28	0.32	1.65	2.77	52.0
فول الصويا[a]	0.01	4.5	1.1	3.7		0.62

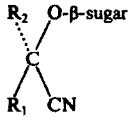
[a] الوزن % من المادة الجافة.

[b] دقيق منـــزوع الدهن.

قد يسبب استهلاك البقول غازات، وهي ظاهرة تتجمع فيها الغازات في المعدة أو في الأمعاء. وسببها نمو الأحياء الدقيقة اللاهوائية في الأمعاء والتـــي تقوم بحلمهة سكريات الأوليغو إلى سكريات أحادية مسببة تدركها إلى CO_2، CH_4 وH_2. ودلت

اختبارات التغذية أن المكونات الفينولية مثل حمض فيروليك وحموض سيرنجيك تثبط الاستقلاب في الأحياء الدقيقة وبالتالي تشكل الغازات.

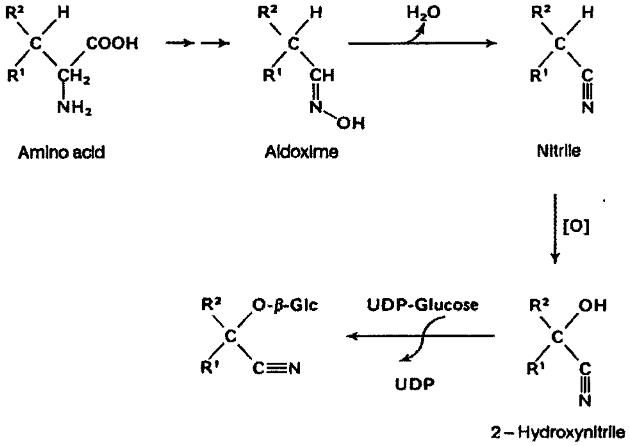
الجدول 22.16: غلايكوزيدات السيانيدية في الثمار وبعض المحاصيل الحقلية.



اسم الغلايكوزيد	البنية R_1	R_2	السكر	الحمض الأميني السلف	الحدوث (البذور)
لينا مرين	CH_3	CH_3	غلوكوز	Val	فاصولياء ليما بذور كتان كسافة
(R)-لوتوسترالين	C_2H_5	CH_3	غلوكوز	IIE	ليناترين
(R)-برروناسين	فينيل	H	غلوكوز	Phe	خوخ
(R)-أميغدالين	فينيل	H	جينتبيوز	Phe	لوز مر مشمش دراق تفاح
(S)-دورين	H-O فينيل	H	غلوكوز	Tyr	أنواع الذرة البيضاء

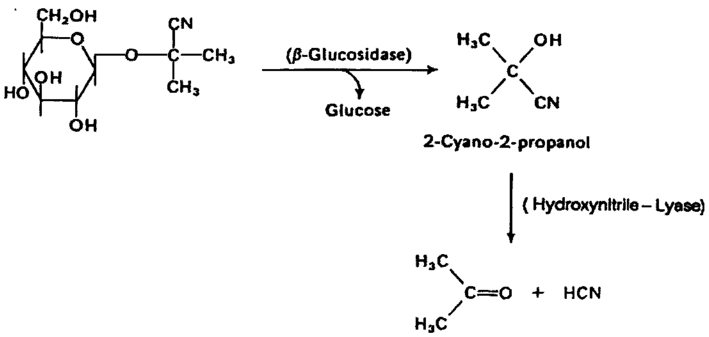
6.2.16 الغلاكوزيدات السيانيدية Cyanogenic Glycosides

توجد الغلايكوزيدات السيانيدية (الجدول 22.16) في فاصولياء lima وبعض الأغذية النباتية، وطلائعها من الحموض الأمينية يضمها الجدول 22.16. ويُشبه اصطناعها الحيوي ذلك العائد إلى غلوكوزينولات (قارن 5.6.2.1.17) حيث يتشكل أولاً ألدوكسيم، يتحول بعدها إلى غلويكوزيدات السيانيدية بالسبل المفترضة عبر تفاعلات المسار الموجودة في الشكل 3.16.



الشكل 3.16: الاصطناع الحيوي للغلايكوزيدات السيانيدية

لإزالة سمية البذور يجب طحنها وترطيبها، وهذا يؤدي إلى البدء في تدرك الغلايكوزيدات مع تشكل HCN (قارن الجدول 23.16)، وبعد التحضين يطرد حمض سيانو الهيدروجين بالحرارة. يبدأ تدرك الغلايكوزيدات السيانيدية بإنزيم β-غلوكوزيداز (الشكل 4.16) الموجود في الخلايا بشكل مفصول عن ركيزته. وعندما تتخرب بنية الخلية بطحن البذور يجلب الإنزيم والركيزة مع بعضهما ويبدأ التفاعل.



الشكل 4.16 فاصولياء ليما. يؤدي تدرك ليناميرين إلى تحرر حمض هيدروسيانيك

يتحكم بنوعية الركازة لإنزيم β-غلوكوزيدايز جزءُ الأغلوكون. وهكذا تقوم الإنزيمات الموجودة في "*emulsin*"، وهي مزيج من الغلوكوزيداز المشتقة من اللوز المر تحلمه ليس فقط الاملغدالين بل أيضاً الغلوكوزيدات السيانيدية من المشتقة من فينيل ألانين والتايروزين وليس ليناميرين. يبين الشكل 4.16 أن حلمهة β-غلوزيداز يعطي مركب غير ثابت، هيدروكسي نتريل، يتدرك ببطء إلى مركب كربونيل مقابل وHCN. تحوي معظم بذور البقوليات على إنزيم هيدروكسي نتريل لياز التـــي تقوم بتسريع التفاعل السابق.

الجدول 23.16: كمية الغلايكوزيدات التـــي تحوي حمض هيدروسيانيك في الأغذية.

الغذاء	HCN (ملغ/100 غ)
فاصولياء ليما[a]	310-210
لوز مر	310-280
ذرة بيضاء	250
كاسافا	110
بازلاء	2.3
فول	2.0
حمص	0.8

[a] طور في الولايات المتحدة طرز جديدة تحوي فقط 10 ملغ 100/HCN غ بذور.

الجدول 24.16: تركيب الحموض الدهنية لشحوم البقوليات (وزن %)[a].

الحمض الدهنـــي	الفاصولياء الخضراء	الحمص	الفول	العدس
14:0	0.22	1.3	0.6	0.85
16:0	21.8	8.9	9.3	23.2
18:0	4.7	1.6	4.9	4.6
20:0	0.53	0.03	0.07	2.3
22:0	2.9	0	0.42	2.7
24:0	1.1	0	0	0.85
16:1 (9)	0.21	0.05	0	0.15
18:1 (9)	11.6	35.4	33.8	36.0
18:2 (9,12)	29.8	51.1	42.1	20.6
18:3 (9, 12, 15)	27.4	1.7	6.4	1.6
20:1	0.02	0	0.7	1.9

[a] يوجد في الجدول 11.14 تركيب الحموض الدهنية لزيت الصويا وزبدة الفول السودانـــي.

7.2.16 الشحوم Lipids *

تحتوي معظم البقول باستثناء فول الصويا والفول السودانـــي محتوى قليلاً من الشحوم (الجدول 2.16) لدرجة لا تعد كمصدر للدهون أو الزيوت. ويعطي الجدول 24.16 تركيب من الحموض الدهنية.

8.2.16 الفيتامينات والمعادن Vitamins and Minerals

يعرض الجدول 25.16 محتوى الفيتامينات والمعادن في بعض البقوليات، حيث نرى أنها مصدر غنـــي بفيتامينات B واثنان منها فقط غنيان بالتوكوفيرولات.

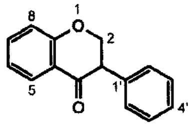
الجدول 25.16: الفيتامينات والأملاح في البقوليات[a].

	فول الصويا	البازلاء	فاصولياء خضراء	فستق السوادني
فيتامينات				
Tocopherols	127	12		202
B_1	8.2	1.2	4.5	9.0
B_2	4.3	0.64	1.6	1.5
Nicotinamide	20.8	9.5	20.8	153
Pantothenic acid	15.9	2.9	9.7	26
B_6	9.9	0.64	2.8	3.0
المعادن				
Na	33	8.0	20	52
K	1.4×10^4	1.2×10^3	1.3×10^4	7.1×10^3
Mg	2.1×10^3	132	1.3×10^3	1.6×10^3
Ca	2.1×10^3	96	1.1×10^3	590
Fe	71	7.4	60.4	21.1
Zn	42	10.6	26	30.7
P	4.9×10^3	432	4.3×10^3	3.7×10^3
Cl	58	160	248	70

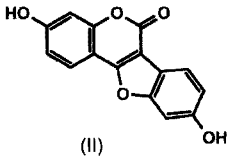
[a] النتائج معبر عنها ملغ/كغ.

9.2.16 الاستروجينات النباتية Phytoestrogens

تسمى الايزوفلافونات، ديادزين (Ia في المعادلة 4.16) جينـــي ستاين (Ib) وغلاسيتين (Ic) مع كوميسترول (II) واللیغنان (قارن 7.5.2.1.18) بالاستروجينات النباتية لأنها تأوى إلى مستقبلات الاستروجين، وبالتالي فهي منافسات للاستروجين الداخلي المنشأ، ولكنها ذات نشاط منخفض. من مصادر الايزوفلافونات فول الصويا ومنتجاته (الجدول 26.16)، وتوجد على هيئة آثار في كثير من الأغذية النباتية.



(Ia) Daidzein: 4' - OH, 7 - OH
(Ib) Genistein: 4' - OH, 5 - OH, 7 - OH
(Ic) Glycitein: 4'- OH, 6 - OCH_3, 7 - OH



(4.16) (II)

* تركيب الصويا والفول السودانـــي من الشحوم تم شرحه في الفصل 3 و14.

الجدول 26.16: كميات دايدزين (Dai)، جينيستين (Gen)، غلايستين (Gly)، كومسترول (Cou) في فول الصويا.

الغذاء	Dai	Gen	Gly	Cou
فول الصويا	566	442	28.1	0.015
حليب الصويا	9.2	18	1.7	0.006
نبيت فول الصويا	2.7	5.1	0.045	n.n.
تمبه	69.7	107	5.7	0.006
توفو	93.4	170	7.3	0.007
ميزو	44.2	59	8	0.024
بروتين صويا	25.3	59.7	3.1	0.005

[a] القيم في ملغ/كغ.
n.n: لم يكشف.

10.2.16 السابونينات Saponins

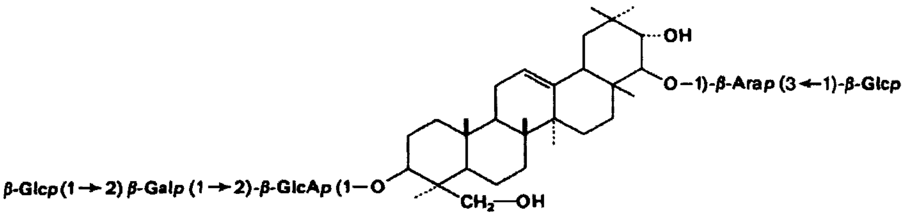
إن السابونينات مكونات نباتية ذات نشاط سطحي، تتفكك بالحلمهة الحمضية إلى جزء سكري وأخر أغلوكون (المعادلة 5.16). تتكون السلسلة السكرية من 1 إلى 8 من السكريات الأحادية أو حموض يورونيك. وعادة ما تكون متشعبة وتنتهي في بنتوز مثل أرابينوز. يوجد سابونين به سلسلة واحدة من السكريات (أحادي – ديسموزيدات) وسابونينات فيها سلسلتان مستقلتان عن بعضهما (ثنائي – ديسموزيدات).

$$\text{سابونين} \xrightarrow{H_2O\ (H\oplus)} \text{سابوجينين} + \text{سكريات أحادية} \quad (5.16)$$

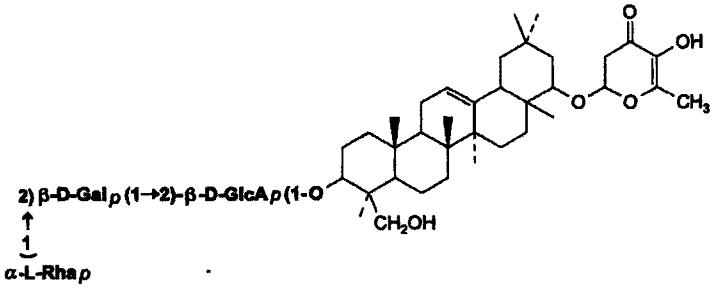
الجدول 27.16: محتوى السابونين في الأغذية.

الغذاء	سابونين (غ/كغ مواد جامدة)
حمص	56
فول الصويا	43
فاصولياء خضراء	21-4.5
فول سوداني	6.3
عدس	4.6-3.7
فول	3.5
بازلاء	11
سبانخ	47
هليون	15
نخالة شوفان	1.0

تقسم السابونينات اعتماداً على بنية الاغلوكون إلى مجموعتين: ثلاثي تربينات خماسية الحلقة وستيرويدسابوجينين. توجد المجموعة الأولى في البقوليات ويوضح الجدول المصادر الرئيسية للسابونينات (الجدول 27.16). بينما توجد سابوجينين الستيرويدية في الشوفان، الذي يحوي أيضاً بعض المركبات من المجموعة الأولى. درست سابونينات فول الصويا بصورة واسعة، وقد ميز أكثر من إثنـــي عشر مركباً. وتعطي الصيغتان 6.16 و7.16 مثالين من بنية سابونينات فول الصويا من السلسلة A (ثنائي ديسموزيد) والسلسلة B (أحادي ديسموزيد). تحوي السابونينات من السلسلة B و3-ثنائي هيدرو-5,2-ثنائي هيدروكسي-6-ميتيل-H4-بيران-4-أرون في الموقع C_{22} (المعادلة 7.16).



(6.16)



(7.16)

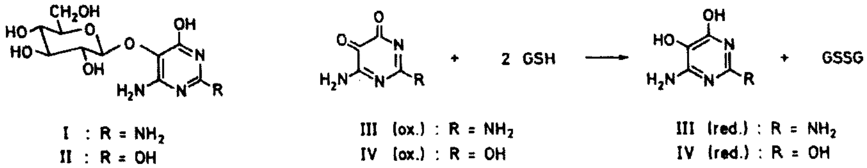
تسهم السابونينات في المذاق المميز لفول الصويا والبقوليات الأخرى. وهي ثابتة حرارياً في مجال pH الاعتدال. يوجد جزء كبير من السابونينات في غلاف البذور وفي الفلقة (Hypocotyl) ولذلك فإن مذاق منتجات فول الصويا كالتوفو يتحسن عند إزالة هذه الأجزاء.

هناك سلسلة من السابونينات فعّالة في إنحلال الدم، ويلعب الاغلوكون وثمالة السكر دوراً في ذلك، والسابونينات مونوديس موزيد ثلاثي تربين أكثر نشاطاً من ثنائي ديسمونيد، ويخفف من تأثيرها طول ثمالة السكر والتشعب. إن سابونينات السترويدية، ولحد ما، سابونينات ثلاثي تربين تشكل معقدات مع الكولسترول، واركوستيرول، و7-دي هايدروكستيرول ولا تكون معقدات مع فيتامين D. تمتص السابونينات بصورة قليلة جداً، ولذلك فإن تأثيرها السمي مهمل. ولم يلاحظ على النباتين، الذين يتناولون كميات أعلى من السابونينات عبر طعامهم أي علامات سالبة.

11.2.16 المكونات الأخرى Other Constituents

تحوي الجلبان (Meadow pea) (*Lathyrus sativus*) التـــي تزرع في الهند في فترات الجفاف، على β-N-أوكساليل-α-وβ-ثنائي أمينو حمض بروبيونيك (قارن XXXVII في الجدول 5.17). يسبب هذا المركب، نظراً لتشابهه البنيوي مع حمض غلوتاميك، مرضاً يعرف باسم التسمم بالجلبان، الذي يتميز بشلل الأطراف السفلية، وقد وصفت أكثر من 100,000 حالة من هذا المرض في عام 1975 وحده. يمكن إزالة مشتقات حمض ثنائي أمينوبروبيونيك بطبخ البذور في ماء زائد، وإهماله بعد ذلك، أو نقع البذور طيلة الليل، ثم تعريضها للبخار، وتحميصها، أو تجفيفها بالشمس. يحوي الدقيق الناتج من البذور المجففة 28% – 24 بروتين ومحتوى مرتفع من الليسين، ويستعمل لعمل خبز هندي غير مستوى يسمى (chapattis).

يحوي فول الحصان (*Vicia faba*) غلوكوزيد فيسين (المعادلة I, 8.16) وكون فيسين (II). للمركبين السابقين جزء أغلوكون ديفيسين (II) وايزويورامبل (IV) اللذين يتحرران بإنزيم β-غلوكوزيداز في الجهاز الهضمي.



(8.16)

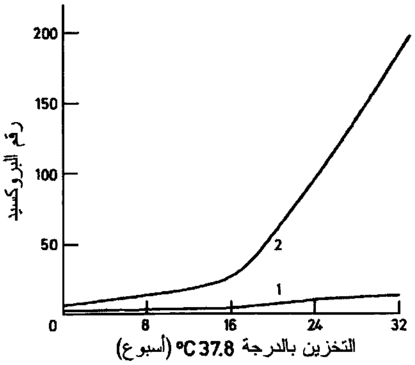
ويقومان وهما في حالة المؤكسدة بأكسدة سريعة للغلوثاثيون في كريات الدم الحمراء (قارن المعادلة 8.16) التـــي يوجد فيها عوز وراثي لإنزيم غلوكوز-6-فوسفات ديهايدروجيناز. وينتج بالتالي أن هذه الكريات الحمراء غير قادرة على إعادة توليد الغلوثاثيون المرجع بمساعدة غلوثاثيون رودكتاز وذلك لنقص $NADPH_2$. ويسبب نقص الغلوثاثيون المرجع أنيميا تحلل الدم التـــي تسمى التفول (Favism). وجد هذا العوز الوراثي بصورة خاصة في الناس من الشرق الأوسط. يلعب الفول دوراً كبيراً في إمداد الناس بالبروتين في هذه المنطقة، ولذلك جرت محاولات لزراعة طرز لا تحوي هذه الغلوكوزيدات السامة أو تطوير طريقة مناسبة لإزالتها (بالنقع والتسخين).

3.16 التصنيع Processing

1.3.16 فول الصويا والفول السوداني Soybeans and Peanuts

1.1.3.16 عيوب الرائحة Aroma Defects

إن تحضير وتخزين المنتجات من البذور الزيتية للفول السودانـــي وفول الصويا يتعطل غالباً بالزَنَخ وعيوب الرائحة المرة التـــي يسبب معظمها مركبات رائحة فعّالة وطيارة من الكربونيل مثل (Z)-3-هكسانال، (Z)-5,1-أوكتادايين-3-أون و3-ميتيل-4,2-نوناديون. وتتشكل المركبات التـــي تسبب الزَنَخ عبر فوق الأكسدة لحمض لينولينيك التـــي تتسرع بإنزيم ليبوكسجيناز مع أو بوجود بروتين هيم (قارن 2.2.7.3). الحموض الدهنية الفورانية هي طلائع في حالة مركبات ديون (قارن 5.2.2.3.14). وتفاعلات فوق أكسدة الشحوم مكتنفة في تشكيل مركبات مولدة للرائحة مثل 2– بنتيل بيريدين، الذي يعطي عيوب رائحة العشب في منتجات الصويا. يحوي بروتين الصويا المعزول 60 – 510 ميكروغرام/كغ من هذا المركب الذي له عتبة رائحة 0.012 ميكروغرام/كغ (الماء)، والتـــي تقابل قيماً للرائحة $5 \times 10^3 - 4.25 \times 10^4$.



الشكل 5.16: ثبات تخزين رقائق الفول السودانـــي (بحسب *Molphrus, Nitchel*، 1977).
عوملت الرقائق بالبخار بالدرجة 100°م لمدة 30 د (1) ولمدة 5 د (2)

إحدى طرق تحسين الجودة هو تعطيل الإنزيمات حرارياً أو المحفز هيم. يوضح الجدول 28.16 تسخين الفول السودانـــي لمدة طويلة لتعطيل نشاط بيروكسيداز. يحدث تشوه لإنزيم ليبو أوكسيجيناز ضمن الشروط الموجودة في الجدول 28.16 بعد دقيقتين، إلا أن هذا العمل وحده لا يعطي ثباتاً مرضياً في التخزين. ويبدو أن بيروكسيداز وربما محفزات أخرى يجب استبعادها أيضاً (الشكل 5.16).

يتم إزالة كامل الشحوم كإجراء احتياطي إضافي للحصول على نواتج خالية من النكهات المعيبة، وبخاصة في حالة إنتاج

بروتين معزول. وكمثال فإن بقايا الشحوم التــــي تبقى في رقائق الصويا بعد إجراء الاستخلاص بالهكسان (قارن 1.2.2.3.14) تزال بالاستخلاص بالهكسان– ايثانول 18:82 v/v.

الجدول 28.16 التعطيل الحراري لإنزيم ليبوأوكسيجيناز والبيروكسيداز في الفول السودانـــي.

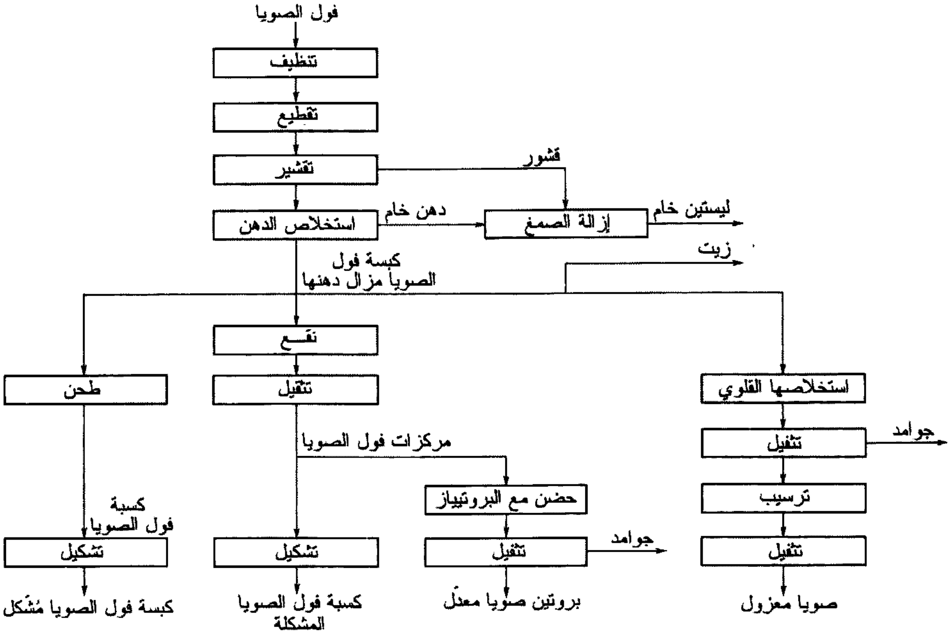
	المعاملة الحرارية		*النشاط الإنزيمي (%)*	
النمط	م°	المدة (د)	بيروكسيداز	ليبوأوكسيجيناز
شاهد			100	100
حرارة جافة	110	60	48	7
بخار	100	2	35	0
بخار	100	6	8	0
بخار	100	30	1	0

2.1.3.16 المنتجات الفردية Individual Products

تصنع المستحضرات البروتينية والمنتجات التــــي تشبه الحليب من فول الصويا والفول السودانـــي. ويصنع في آسيا من فول الصويا وحده أو مع الحبوب عدد كبير من المنتجات المتخمرة.

1.2.1.3.16 بروتينات الصويا Soy Proteins

يعطي الشكل 6.16 نظرة شاملة عن الخطوات الهامة في تصنيع فول الصويا. يحصل على مركزات بروتين الصويا من كسبة فول الصويا المزال الدهن منها وهي المتبقي بعد استخلاص الزيت (قارن 1.2.2.3.14). وتتضمن عملية التصنيع نقع قطع الصويا في الماء ثم تحميض المستخلص المائي إلى pH 4-5 (قارن 1.2.16) وفصل الراسب عن المكونات الذوابة بالطرد المركزي يتبعه غسل وتجفيف الراسب المستحصل عليه.



الشكل 6.16 تصنيع فول الصويا.

ويحصل على عزلات كسبة الصويا الغنية بالبروتين بالاستخلاص الأولي لمكونات الصويا الذوابة في الماء أو القلوي المخفف، pH 8-9، على أن يتبعه ترسيب البروتين من المستخلص المائي بتعديل pH إلى 4-5. يستخدم مثل هذه العزلات لبروتين الصويا كبدائل لحمة بعد إعطائها القوام والنكهة المرغوبة (قارن 7.4.1). وفي الجدول 29.16 مقارنة بين تركيب مركزات البروتين والعزلات، ويلاحظ أن المنتجين يحويان تركيباً من الحموض الأمينية الأساسية يقابل ما هو موجود في الصويا (قارن الجدول 3.16). يضاف بروتين الصويا كأحد المكونات لدعم منتجات اللحوم ولتحضيرات أغذية الأطفال لرفع مستوى البروتين فيها ولتحسين جودتها التصنيعية، مثل زيادة سعة ضم الماء أو استقرار المستحلبات زيت في الماء. والصفات السابقة مطلوبة وتحتاجها عمليات التصنيع في درجات الحرارة العالية. وقد أدى إضافة بروتين الصويا إلى المشروبات التي لها pH 3 إلى تحسين ذوبانية مكونات هذه المشروبات. وقد ترتفع القيمة السوقية لبروتين الصويا عند حلمهته جزئياً بإنزيم البابايين (قارن 1.2.2.7.2).

الجدول 29.16 تركيب مركز بروتين الصويا والبروتين المعزول (%).

المنتج	البروتين	ألياف خام	رماد
المركزات	72	3.5	5.5
المعزول	95.6	0.2	4.0

2.2.1.3.16 حليب الصويا Soy Milk

تنتفخ حبات فول الصويا وتطحن بوجود زيادة 10 أضعاف من الماء. يؤدي تسخين المعلق إلى درجة قريبة من الغليان لمدة 15 – 20 دقيقة إلى بسترة المعلق وتعطيل إنزيم ليبو أوكسيجيناز ومثبطات البروتينازات. أن تحضيرات حليب الصويا المغناة بالكالسيوم والفيتامينات هامة في تغذية الرضع كبديل عن حليب الأبقار، لأن ما يقرب من 7% من الأطفال في الولايات المتحدة غير قادرين على تحمله.

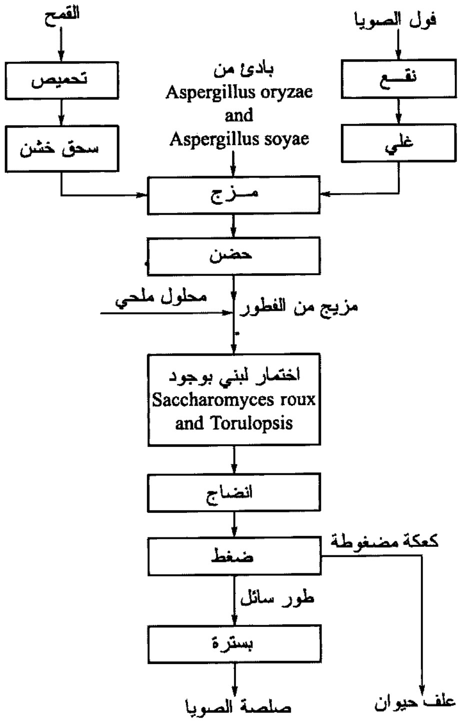
3.2.1.3.16 توفو Tofu

يترسب ببطء هلام، يسمى "خثرة الصويا" عند إضافة كبريتات الكالسيوم (3غ/كغ حليب) إلى حليب الصويا بالدرجة 65. وتفصل الخثرة من السائل الزائد بالعصر اللطيف ضمن صندوق خشبي يعمل كمرشح. يتبعها عملية غسيل يبلغ محتوى الماء للناتج 88%. يحتوي التوفو 55% بروتين و28% دهن في الوزن الجاف. وفي الصين وبعض بلدان آسيا يعد توفو أكبر مصدر لبروتين الغذاء. ويستهلك طازجاً أو مجففاً أو مقلياً بالدهن ويتبل بصلصة الصويا.

4.2.1.3.16 صلصة الصويا Soy Sauce (Shoyu)

تُستعمل كسبة الصويا المزال دهنها كمادة أولية في إنتاج هذه الصلصة المتبلة (الشكل 7.16). ويتم أولاً ترطيب الكسبة ومزجها بالقمح المجروش والمحمص ثم تسخينها في أتوكلاف (موصدة) لمدة 45 دقيقة. ونسبة المزج المستخدمة في اليابان مثبته على 1:1، بينما في الصين تختلف حتى تصل إلى 1:4، حيث تؤدي زيادة مقدار الصويا إلى تناقص جودة الناتج النهائي. وعندما يصل محتوى الماء إلى 26% يلقح بـ *Aspergillus oryzae* و*Aspergillus soyae*، ويحضن أولاً بالدرجة 30°م لمدة 24 ساعة وبعدها في الدرجة 40°م لمدة إضافية 48 ساعة. والناتج من بادئ الاختمار يسمى كوجي (koji)، يملح بإضافة محلول 22.6% NaCl ليصل الملح فيه إلى 18%. ويخمر بعدها بإضافة *Lactobacillus delbrueckii* مع ضروب من الخميرة *Hansenula* لإعطاء اختمار حمض اللبن، وتتابع العملية تحت تهوية لطيفة لمنع نمو الأحياء الدقيقة اللاهوائية. وهو اختمار طويل

ومحل يتم على مراحل، وكمثال يبدأ بالدرجة 15°م لمدة شهر، ثم بالدرجة 28°م لمدة أربعة أشهر وينتهي بالدرجة 15°م لمرة إضافية شهر واحد. والمنتجات المرتفعة الثمن يتم إنضاجها خلال بضع سنين وبعد الانتهاء من الاختمار ترشح صلصة الصويا التـــي لها pH 3.4 وتبستر بالدرجة 65-80°م وتحفظ بإضافة حمض بنـــزويك لسوق التصدير.



الشكل 7.16 إنتاج صلصة الصويا.

وخلال الاختمار تعطي الأحياء الدقيقة هيدروليلازات خارج الخلية تقوم بتفكيك المكونات الرئيسية للمواد الأولية: البروتين، الكربوهيدرات والحموض النووية. تحوي صلصة الصويا 1.5% N (منها 60% يقابل N-أمينـــي) و4.4% سكريات مرجعة. ويتكون الجزء الذي يحوي النتروجين من 40-50% حموض أمينية (حمض غلوتاميك سائد بنسبة 1.2% من المنتج) 40-50% ببتيد، 10-15% أمونيا وأقل من 1% بروتين. يضاف إلى ذلك احتواء صلصة الصويا منتجات ثانوية من استقلاب الأحياء الدقيقة مثل ايثانول (1.2%) حموض اللبن وسكسينيك والخل. تمزج منتجات صلصة الصويا منخفضة الجودة مع البهارات وتحضر بالحلمهة الحمضية للمزيج السابق من المواد الأولية (قارن 5.3.7.12). وإن المركب 2(5)-أثيل-4-هيدروكسي-2(5)-ميتيل-3(2H)-فورانون (EHM3F) هو المسؤول عن سمة الرائحة الحلوة الشبيهة بالكراميل. ويتشكل هذا المركب من قبل خميرة Zygosaccharomyas rouxii من D-سيدوهبتولوز-7-فوسفات، التـــي تأتـــي من دورة فوسفات البنتوز. بالإضافة إلى EHM3F ويساهم في الرائحة 4-هيدروكسي-2,5-ثنائي ميتيل-3(2H)-فورانون (HD3F) ومركب 3-هيدروكسي-4,5-ثنائي ميتيل-2(5H)-فورانون (HD2F). ويوجد مركب 5-اثيل-3-هيدروكسي-4-ميتيل-2(5H)-فورانون (EHM2F)، ولكن أهميته ثانوية لوجوده بتركيز منخفض قياساً على HD2F.

5.2.1.3.16 ميزو Miso

ميزو هو عجينة صويا مختمرة. ولإنتاج هذه المادة ينقع الرز ويسخن ويحضن مع الرشاشية الرزية *Aspergillus oryzae* بالدرجة 28-35°م لمدة 40-50 ساعة. وبالوقت نفسه تنقع حبات الفول الصويا الكاملة وتسخن وتمزج مع الرز المحضّن (30:60) مع إضافة ملح بنسبة 4-13%. ويسمح للمزيج أن يتخمر لمدة بضعة أشهر بالدرجة 25-30° بوجود بكتريا حمض اللبن والخميرة. بعدها يبستر ويعبأ الناتج. يمكن تعزيز رائحة الميزو بإضافة EHMF (قارن 4.2.1.3.16).

6.2.1.3.16 ناتو Natto

تعرف أنواع مختلفة من الناتو، وهو منتج متخمر من الصويا. ولإنتاج نوع Itohiki تنقع الصويا في الماء وتغلي وبعد تبريدها، تلقح بـــ Bacillus nato وهي ضرب متغير من العضوية الرقيقة Bacillus subtilus لمدة 16-20 ساعة بالدرجة 40-45°م يتميز سطح الناتو بقوام لزج مميز يسببه إنتاج حمض بولي غلوتاميك من قبل B.natto.

7.2.1.3.16 سوفو Sufu

إن سوفو هي جبنه صويا مصنوعة من التوفو، حيث يقطع التوفو إلى مكعبات (3 سم أبعادها) وتعامل بمحلول ملحي محمض (6% NaCl، 2.5% حمض الليمون) ويسخن (100°م لمدة دقيقة)، ويلقح بـــ Actinomucor elegans. وبعد الحضن بالدرجة 12-25°م لمدة 2-7 أيام يوضع السوفو في محلول ملحي 5 – 10% يحتوي عجينة صويا مختمرة وإيثانول إذا كان ضرورياً ويحتاج لمدة 1-12 شهراً حتـــى ينضج.

2.3.16 البازلاء والفول Peas and Beans

لا تستهلك البازلاء والفول إلا بعد طبخها. يتم تقصير مدة طبخها، التـــي تأخذ عدة ساعات حتـــى بعد نقعها بالماء طوال الليل (الانتفاخ الأولي)، بإجراء طبخ مسبق أو غلي مسبق بطريقة مذكورة في الفقرة 1.2.2.3.15.

يضاف إلى ما سبق أن إزالة غلاف البذرة يؤدي إلى خفض 40% من زمن الطبخ، وينفذ ذلك في البازلاء بتعريض البذور إلى البخار بالدرجة 90°م على أن يتبعه تجفيف وإزالة القشرة.

إن طراوة البقول خلال طبخها راجع إلى تفتت نسج الفلقة في كل خلية، وهذا سببه تحول بروتوبكتين الفطري إلى بكتين تزول عنه البلمرة بالتسخين، حيث تتلاشى الصفيحة الوسطى في جدار الخلايا المكونة من البكتين التـــي تقوم بتقوية النسيج. يحدث بصورة معاكسة أن تقسو البقوليات خلال الطبخ، والسبب راجع إلى حدوث ترابط اعتراضي بين جدر الخلية.

والتفاعلات الآتية، وهي تحت المناقشة، تعزى كسبب لتشكل الروابط الاعتراضية، التـــي تبدأ خلال التخزين بدرجة حرارة عالية. تتحلمهة فايتات الكالسيوم والمغنـــزيوم الموجودة في الصفيحة الوسطى بإنزيم الفايتاز الفطري (4.2.2.15)، وتعطي الحلمهة إلى جانب ميزو – أينوسيتول وحمض الفوسفور، إنفراد Ca^{+2}، Mg^{+2}، اللذين يقومان بربط حموض بكتيك بروابط اعتراضية مؤدية إلى تقوية الصفيحة الوسطى. ويشجع على القساوة ما يقوم به إنزيم بكتين استرازات الذي ينتزع الميتيل من البكتين وتحوله إلى حمض يؤدي بدوره إلى تقسية النسيج. في حالة البقول الغنية نسبياً بمركبات الفينول وإنزيمات بولي فينول أوكسيداز، تساهم المركبات المعقدة المتشكلة بين البروتينات والبولي فينولات بتقوية النسيج.

يتم في آسيا إنتاج منتجات اختمار من بعض أنواع الفول، بصورة مشابهة للصويا.

4.16 المراجع

Angelo, A.J.S., Ory, R.L.: Effects of lipoperoxides on proteins in raw and processed peanuts. J. Agric. Food Chem. *23*, 141 (1975)

Aoki, H., Taneyana, O., Inami, M.: Emulsifying properties of soy protein: characteristics of 7S and 11S proteins. J. Food Sci. *45*, 534 (1980)

Badley, R.A., Atkinson, D., Hauser, H., Oldani, D., Green, J.P., Stubbs, J.M.: The structure, physical and chemical properties of the soybean protein glycinin. Biochim. Biophys. Acta *412*, 214 (1975)

Belitz, H.-D.: Vegetable proteins as human food. FEBS 11th Meeting Copenhagen 1977, Vol. 44, Symposium A3, Pergamon Press: Oxford–New York. 1978

Belitz, H.-D., Kaiser, K.-P., Santarius, K.: Trypsin and chymotrypsin inhibitors from potatoes: isolation and some properties. Biochem. Biophys. Res. Commun. *42*, 420 (1971)

Belitz, H.-D., Weder, J.K.P.: Protein inhibitors of hydrolases in plant foodstuffs. Food Rev. Int. *6*, 151 (1990)

Beuchat, L.R.: Indigenous fermented foods. In: Biotechnology (Eds.: Rehm, H.-J., Reed, G.), Vol. 6, p. 477, Verlag Chemie: Weinheim. 1983

Boatright, W.L., Crum, A.D., Lei, Q.: Effect of prooxidants on the occurrence of 2-pentyl pyridine in soy protein isolate. J. Am. Oil Chem. Soc. *75*, 1379 (1998)

Boulter, D., Derbyshire, E.: The general properties, classification and distribution of plant proteins. In: Plant proteins (Ed.: Norton G.), p. 3, Butterworths: London. 1978

Derbyshire, E., Wright, D.J., Boulter, D.: Legumin and vicilin, storage proteins of legume seeds. Phytochemistry *15*, 3 (1976)

Friedman, M. (Ed.): Nutritional and toxicological significance of enzyme inhibitors in foods. Adv. Exp. Med. Biol. 199, Plenum Press: *New York*. 1986

Gallaher, D., Schneeman, B.O.: Nutritional and metabolic response to plant inhibitors of digestive enzymes. Adv. Exp. Med. Biol. *177*, 299 (1984)

Grant, G., van Driessche, E.: Legume lectins: physicochemical and nutritional properties. In: Recent advances of research in antinutritional factors in legume seeds. Proc. 2nd Int. Workshop Antinutritional Factors (ANFs) in Legume Seeds (Eds.: A.F.P. van der Poel, J. Huisman, H.S. Saini) Wageningen Pers, Wageningen, 1993, pp. 219

Guegnuen, J., van Oort, M.G., Quillien, L., Hessing, M.: The composition, biochemical characteristics and analysis of proteinaceous antinutritional factors in legume seeds. In: Recent advances of research in antinutritional factors in legume seeds. Proc. 2nd Int. Workshop Antinutritional Factors (ANFs) in Legume Seeds (Eds.: A.F.P. van der Poel, J. Huisman, H.S. Saini) Wageningen Pers, Wageningen, 1993, pp. 9

IFST: Current Hot Topics: Phytoestrogens (2001) www.ifst.org/hottop 34.htm

Lasztity, R., Hidvegi, M., Bata, A.: Saponins in food. Food Rev. Int. *14*, 371 (1998)

Le Guen, M.P., Birk, Y.: Protein protease inhibitors from legume seeds: nutritional effects, mode of action and structure-relationship. In: Recent advances of research in antinutritional factors in legume seeds. Proc. 2nd Int. Workshop Antinutritional Factors (ANFs) in Legume Seeds (Eds.: A.F.P. van der Poel, J. Huisman, H.S. Saini) Wageningen Pers, Wageningen, 1993, pp. 157

Liener, I.E. (Ed.): Toxic constituents of plant foodstuffs. 2nd. ed. Academic Press: *New York*. 1980

Melcion, J.-P., van der Poel, A.F.B.: Process technology and antinutritional factors: principles, adequacy and process optimization. In: Recent advances of research in antinutritional factors in legume seeds. Proc. 2nd Int. Workshop Antinutritional Factors (ANFs) in Legume Seeds (Eds.: A.F.P. van der Poel, J. Huisman, H.S. Saini) Wageningen Pers, Wageningen, 1993, pp. 419

Mills, E.N.C., Jenkins, J.A., Alcocer, M.J.C., Shewry, P.: Structural, biological, and evolutionary relationships of plant food allergens sensitizing via the gastrointestinal tract. Crit. Rev. Food Sci. Nutr. *44*, 379 (2004)

Mills, E.N.C., Madsen, C., Shewry, P.R., Wichers, H.J.: Food allergens of plant origin – their molecular and evolutionary relationships. Trend Food Sci Technol *14*, 145 (2003)

Mitchell, J.H., Malphrus, R.K.: Lipid oxidation in spanish peanuts: the effect of moist heat treatments. J. Food Sci. *42*, 1457 (1977)

Mossor, G., Skupin, J., Romanowska, B.: Plant inhibitors of proteolytic enzymes. Nahrung *28*, 93 (1984)

Naivikul, O., D'Appolonia, B.L.: Comparison of legume and wheat flour carbohydrates. I. Sugar analysis. Cereal Chem. *55*, 913 (1978)

Pernollet, J.-C., Mossé, J.: Structure and location of legume and cereal seed storage proteins. In: Seed proteins (Eds.: Daussant, J., Mossé, J., Vaughan, J.), p. 155, Academic Press: London. 1983

Preinerstorfer, B., Sonntag, G.: Determination of isoflavones in commercial soy products by HPLC and coulometric electrode array detection. Eur. Food Res. Technol. *219*, 305 (2004)

Salunkhe, D.K., Kadam, S.S. (Eds.): CRC Handbook of World Food Legumes: Nutritional Chemistry, Processing Technology and Utilization, Vol. I–III. CRC Press: Boca Raton, FL, 1989

Sasaki, M., Nunomura, N., Matsudo, T.: Biosynthesis of 4-hydroxy-2(or5)-ethyl-5(or2)-methyl-3-(2H)-furanone by yeast. J. Agric. Food Chem. *39*, 934 (1991)

Sathe, S.K., Salunkhe, D.K.: Technology of removal of unwanted components of dry beans. CRC Crit. Rev. Food Sci. Nutr. *21*, 263 (1984)

Smith, A.K., Circle, S.J. (Eds.): Soybeans: Chemistry and technology. Vol. 1, AVI Publ. Co.: Westport, Conn. 1972

Stanley, D.W., Aguilera, J.M.: A review of textural defects in cooked reconstituted legumes – The influence of structure and composition. J. Food Biochem. *9*, 277 (1985)

Thompson, L.U., Boucher, B.A., Liu, Z., Cotterchio, M., Krieger, N.: Phytoestrogen content in foods con-

Analytische Aspekte, Spezifität und Bedeutung. GIT Fachz. Lab. *4*, 350 (1996)
Wright, D.J.: The seed globulins. In: Development of Food Proteins-5; (Ed.: Hudson, B.J.F.), p. 81, Elsevier Applied Science: London. 1987
Wright, D.J.: The seed globulins – Part. II. In: Development in Food Proteins-6; (Ed.: Hudson, B. J. F.), p. 119, Elsevier Applied Science: London. 1987
Wüthrich, B.: Lebensmittelallergien und -intoleranzen. Lebensmittelchemie *50*, 155 (1996)
sumed in Canada, including isoflavones, lignans and coumestan. Nutrition and Cancer *54*, 184 (2006)
Vieths, S. Haustein, D., Hoffmann, A., Jankiewics, A., Schöning, B.: Labile und stabile Allergene in Lebensmitteln pflanzlicher Herkunft. GIT Fachz. Lab. *4*, 360 (1996)
Warchalewski, J.R.: Present-day studies on cereals protein nature α-amylase inhibitors. Nahrung *27*, 103 (1983)
Weder, J.K.P.: Proteinaseinhibitoren in Lebensmitteln.

17. الخضار ومنتجاتها Vegetables and Vegetable Products

1.17 الخضار Vegetables

1.1.17 مقدمة Foreword

تعرف الخضراوات بأنها الأجزاء الطازجة من النبات التـــي يمكنها، نيئة أو مطبوخة أو مقلية أو معالجة بطريقة ما، أن توفر تغذية بشرية ملائمة. أما ثمار الأشجار الحولية فلا تعد من بين الخضراوات. كما تستثنـــى الحبوب الناضجة أيضاً (البازلاء والفاصولياء وحبوب القمح... الخ). ومن وجهة نظر نباتية، يمكن قسمة الخضار إلى الطحلبية (أعشاب البحر) والفطور والنباتات الجذرية (الجزر) والدرنية (البطاطا والبطاطا الحلوة) والبصلية والساقية (كرنب ساقي الكولرابـــي والبقدونس) والورقية (السبانخ) والمتزهرة (الزهرية) (البروكولي: قرنبيط لا رؤيسي من أنواع القرنبيط) والحبية (البازلاء الخضراء) والثمرية (البندورة). يعرض (الجدول 1.17) أهم أنواع الخضراوات مع المعطيات المتصلة بتصنيفها النباتـــي واستعمالاتها. أما إنتاج أنواع الخضراوات فيعرضه (الجدولان 2.17 و3.17).

2.1.17 التركيب Composition

يتباين تركيب الخضار كثيراً بحسب الأصل والطرز. يبين (الجدول 4.17) أن مقدار المادة الجافة في أغلب الخضار يقع بين 10-20%. أما محتواها من النتروجين فهو في المجال 1-5%، والسكريات في المجال 3-20%، والشحميات 0.1-0.3%، والألياف الخام نحو 1% والمعادن تقارب 1%. تمتلك بعض الخضار الحبية والدرنية محتوى أعلى من النشاء، وبالتالي فمحتواها من المادة الجافة أعلى. ويلي في الأهمية كل من الفيتامينات والمعادن ومواد النكهة وألياف الحمية إذ تعد مكونات ثانوية هامة.

1.2.1.17 مركبات النتروجين Nitrogen Compounds

تحتوي الخضار على ما متوسطه نحو 1-3% من مركبات النتروجين، وتُكون البروتينات نحو 35-80% منها، أما البقية فهي حموض أمينية وببتيدات ومركبات أخرى.

1.1.2.1.17 البروتينات Proteins

يتألف الجزء البروتينـــي في أغلبه من الإنزيمات التـــي تمتلك إما أثراً مفيداً أو أثراً ضاراً في عملية التصنيع. فهي يمكن أن تسهم في النكهة النموذجية أو في تشكيل مذاقات غير مرغوب بها، وكذلك طراوة في النسج مع تبدل في اللون. وتوجد الإنزيمات بجميع مجموعاتها الرئيسية في الخضار:

- *المؤكسدات المختزلات*، مثل الأكسجينازات الشحمية والأكسيدازات الفينولية والبيروأكسيدازات.
- *هدورلازات*، مثل الغليكوزيدات والاسترازات والبروتينازات.
- *الناقلات*: مثل ناقلات الأمين.
- *الليازات*: مثلاً نازع الكربوكسيل من حمض الغلوتاميك والألّيناز والهدروبيروكسيدلياز.
- *الليغازات*: مثلاً مخلّقة (سينثتاز) الغلوتامين.

الجدول 1.17: قائمة ببعض الخضار المهمة

الرقم	الاسم الشائع	الاسم باللاتينية	الصنف، المرتبة، العائلة	كيفية التناول
	الفطور (المستنبتة أو البرية، الأنواع الصالحة للأكل)			
1	البوليطة المحلقنة	*Suillus luteus*	Basidiomycetes/Boletales	
2	قبع الحليب، الزعفران	*Lactarius deliciosus*	Basidiomycetes/Agaricales	
3	فطر الحقل	*Agaricus campester*	Basidiomycetes/Agaricales	
4	فطر البستان	*Agaricus hortensis*	Basidiomycetes/Agaricales	
5	السيب	*Xerocomus badius*	Basidiomycetes/Boletales	
6	الكمأة	*Tuber melanosporum*	Ascomycetes/Tuberales	بالبخار، مقلية، مجففة، مخللة أو مملحة
7	فطر الشنتريل	*Cantharellus cibarius*	Basidiomycetes/Aphyllophorales	
8		*Xerocomus chrysenteron*	Basidiomycetes/Boletales	
9	عنب الثعلب	*Morchella esculenta*	Ascomycetes/Pezizales	
10	بوليطة الطعام	*Boletus edulis*	Basidiomycetes/Boletales	
11	شفة الماعز	*Xerocomus subtomentosus*	Basidiomycetes/Boletales	
	الطحالب (أعشاب البحر)			
12	خس البحر	*Ulva lactuca*		نيئة في السلطة أو مطبوخة في الحساء (كشيلي، اسكتلندا، الهند الغربية)
13	الحبيكة الحلوة	*Laminaria saccharina*		يؤكل نيئاً أو مطبوخاً (اسكتلندا)
14		*Laminaria sp.*		تؤكل مجففة أو كخضار
15		*Porphyra laciniata*		نيئة في السلطة أو مطبوخة بشكل خضار (إنكلترا، أمريكا)
16		*Porphyra sp.*		مجففة أو مطبوخة (يابان، كوريا)
17		*Undaria pinnatifida*		تؤكل مجففة وبشكل خضار (اليابان)
	الخضار الجذرية			
18	الجزر	*Daucus carota*	Apiaceae	يؤكل نيئاً أو مطبوخاً
19	الفجل الأبيض	*Raphanus sativus var. niger*	Brassicaceae	يؤكل الجذر السمين نيئاً وعادة مع الملح في الصلصة
20	حشيشة الحيّة	*Scorzonera hispanica*	Asteraceae	تطبخ بشكل خضار
21	البقدونس	*Petroselinum crispum ssp. tuberosum*	Apiaceae	تطبخ الجذور الطويلة بشكل خضار أو تستخدم للتتبيل
	الخضار الدرنية			
22	المرنطّة (شجيرة السّهام)	*Tacca leontopetaloides*	Taccaceae	تطبخ أو تطحن إلى دقيق لصنع الخبز

الجدول 1.17: يتبع

الرقم	الاسم الشائع	الاسم باللاتينية	الصنف، المرتبة، العائلة	كيفية التناول
23	البطاطا (الإيرلندية) البيضاء	*Solanum tuberosum*	Solanaceae	تطبخ، تقلى، تقلى بشدة بأشكال عديدة أو مخبوزة بدون تقشير، أو لصنع النشاء والكحول
24	الكرفس	*Apium graveolens, var. rapaceum*	Apiaceae	تطبخ بشكل سلطة، وتطبخ وتقلى بشكل خضار
25	الكرنب الساقي الكرنب	*Brassica oleracea convar. acephala var. gongylodes*	Brassicaceae	تؤكل نيئة في السلطة، أو تطبخ بشكل خضار
26	اللفت الأسود	*Brassica napus var. naprobrassica*	Brassicaceae	تطبخ بشكل خضار
27	الفجل الأحمر	*Raphanus sativus var. sativus/var. niger*	Brassicaceae	يؤكل الجذر السمين اللاذع الطعم نيئاً مع الملح
28	الشمندر الأحمر، جذر البنجر	*Beta vulgaris spp. vulgaris var. conditiva*	Chenopodiaceae	تطبخ بشكل سلطة
	الخضار الدرنية			
29	البطاطا الحلوة	*Ipomoea batatas*	Convolvulaceae	تطبخ أو تقلى أو تخبز
30	الكسافة	*Manihot esculenta*	Euphorbiaceae	تطبخ أو تحمّص
31	اليام (بطاطا حلوة)	*Dioscorea*	Dioscoreaceae	تطبخ أو تحمّص
	الخضار الجذرية البصلية			
32	الشمرة الحقلية	*Foeniculum vulgare var. azoricum*	Apiaceae	تؤكل نيئة في السلطة أو تطبخ بشكل خضار
33	الثوم	*Allium sativum*	Liliaceae	نيئة أو تطبخ كالمتبلات
34	البصل	*Allium cepa*	Liliaceae	نيئة، تقلى للتتبيل، تطبخ بشكل خضار
34a	البراصيا (كرّات)	*Allium porrum*	Liliaceae	تطبخ الأوراق اللاذعة الطعم وقطع الساق الأسطوانية بشكل خضار
	الخضار السوقية (اليانعة)			
35	ساق الخيزران	*Bambusa vulgaris*	Poaceae	تطبخ لتحضير السلطة
36	الهليون	*Asparagus officinalis*	Liliaceae	تطبخ السوق الجديدة بشكل خضار أو تؤكل مع السلطة
	الخضار الورقية			
37	الكرفس	Apium graveolens var. dulce	Apiaceae	تؤكل الأوراق والفروع القصوفة نيئة في السلطة أو تطبخ بشكل خضار

الجدول 1.17: يتبع

الرقم	الاسم الشائع	الاسم باللاتينية	الصنف، المرتبة، العائلة	كيفية التناول
38	الراوند	*Rheum rhabarbarum, Rheum rhaponticum*	Polygonaceae	تطبخ السويقات الغليظة الريانة أو تعمل مربى أو تخبز، تحشى بها الفطائر
39	قُرة العين	*Nasturtium officinale*	Brassicaceae	تؤكل الأوراق اللاذعة بعض الشيء نيئة في السلطة أو تستخدم تابلاً
40	الهندباء	*Cichorium intybus L. var. foliosum*	Cichoriaceae	يؤكل نيئاً في السلطة أو يطبخ بشكل خضار
41	الملفوف الصيني	*Brassica chinensis*	Brassicaceae	يؤكل نيئاً في السلطة أو يطبخ بشكل خضار
42	سلطة الحمل (سلطة الخس أو الذرة الصفراء)	*Valerianella locusta*	Valerianaceae	يؤكل نيئاً في السلطة
43	جرجير البستان	*Lepidium sativum*	Brassicaceae	يؤكل نيئاً في السلطة
44	الكرنب	*Brassica oleracea convar. acephala var. sabellica*	Brassicaceae	يطبخ بشكل خضار
45	الخس الرأسي	*Lactuca capitata var. capitata*	Cichoriaceae	تؤكل الأوراق الريانة نيئة في السلطة
46	المانغولد (جذر الشمندر)	*Beta vulgaris spp. vulgaris var. vulgaris*	Chenopidiaceae	يطبخ بشكل خضار
47	الملفوف الصينـــي	*Brassica pekinensis*	Brassicaceae	يطبخ بشكل خضار
48	براسل سبراوت (كرنب بروكسل)	*Brassica oleracea convar. oleracea var. gemmifera*	Brassicaceae	تطبخ بشكل خضار
49	الملفوف أحمر	*Brassica oleracea convar. capitata var. capitata f. rubra*	Brassicaceae	يؤكل نيئاً في السلطة أو يطبخ بشكل خضار
50	الخس رمانيا	*Lactuca capitata var. crispa*	Cichoriaceae	يؤكل نيئ في السلطة
51	السبانخ	*Spinacia oleracea*	Chenopodiaceae	تطبخ بشكل خضار أو تؤكل نيئة في السلطة
52	الملفوف الأبيض	*Brassica oleracea convar. capitata var. capitata f.alba*	Brassicaceae	تؤكل الأوراق الريانة نيئة في السلطة أو تخمر (الساوركرافت)، تبخر أو تطبخ بشكل خضار
53	هندباء الشتاء	*Cichoricum endivia*	Cichoriaceae	تؤكل نيئة في السلطة
54	كرنب سافوي	*Brassica oleracea convar. capitata, var. sabauda*	Brassicaceae	يطبخ بشكل خضار

الجدول 1.17: يتبع

الرقم	الاسم الشائع	الاسم باللاتينية	الصنف، المرتبة، العائلة	كيفية التناول
	الخضار الزهرية الرأس			
55	أرضي شوكي (حَرشف)	*Cynara scolymus*	Asteraceae	يطبخ الرأس الزهري بشكل خضار
56	القرنبيط	*Brassica oleracea convar. botrytis var botrytis.*	Brassicaceae	تطبخ بشكل خضار أو يستخدم في السلطة (نيئة أو مخللة)
57	البروكلي (قرنبيط لارؤيسي)	*Brassica oleracea convar. botrytis var. italica*	Brassicaceae	تطبخ البراعم الخضر بشكل خضار
	الخضار البذرية			
58	الكستناء	*Castanea sativa*	Fagaceae	تطبخ بشكل خضار، تحمص، تطحن وتستخدم في الحساء وأنواع الخبز
59	الفاصولياء الخضراء	*Phaseolus vulgaris*	Fabaceae	يطبخ البرعم قبل نضجه بشكل خضار أو تخبز أو يخلل للسلطة
60	البازلاء الخضراء	*Pisum sativum ssp. sativum*	Fagaceae	تطبخ البذور الخضراء المدورة الناعمة بشكل خضار أو تبخر/تطبخ في السلطة
	الخضار الثمرية			
61	الباذنجان	*Solanum melongena*	Solanaceae	تبخر وتستخدم بشكل خضار
62	قرع البستان	*Cucurbita pepo*	Cucurbitaceae	تطبخ كخشاف أو بشكل خضار
63	الفليفلة الخضراء	*Capsicum annuum*	Solanaceae	نيئة في السلطة أو تطبخ أو تبخر أو تخبز
64	الخيار	*Cucumis sativus*	Cucurbitaceae	تؤكل نيئة في السلطة أو تطبخ بشكل خضار أو تخلل
65	الباميا	*Abelmoschus esculentus*	Malvaceae	تطبخ براعمها الخضراء بشكل خضار في الحساء أو مع اللحم أو بشكل سلطة
66	البندورة	*Lycopersicon lycopersicum*	Solanaceae	تؤكل الحبة السمينة المائلة للأحمر نيئة أو في السلطة، أو تطبخ بشكل خضار، تستخدم كمعجون أو عصيراً للتتبيل، تخلل حباتها غير الناضجة ثم تؤكل في السلطة
67	الكُوسا	*Cucurbita pepo convar. giromontiina*	Cucurbitaceae	تقشر الثمار الخضراء الداكنة الأسطوانية الشكل وتطبخ بشكل خضار

الجداول 2.17: إنتاج الخضار في 2006 (1000طن)

القارة	الخضار + البطيخ الإجمالي الكلي	الملفوف	أرضي شوكي	البندورة
العالم	903,405	68,991	1270	125,543
افريقيا	56,498	2038	167	14,336
أمريكا الوسطى	14,192	441	1	3331
أمريكا الشمالية	39,296	1262	38	11,829
أمريكا الجنوبية والكاريبي	39,220	1023	190	10,559
آسيا	667,827	52,200	122	66,990
أوروبا	97,200	12,426	752	21,326
استراليا	3365	42	–	503

القارة	القرنبيط	اليقطين والقرع	الخيار وخيار المخلل	الباذنجان
العالم	18,141	21;003	43,887	31,930
افريقيا	299	1669	1163	1497
أمريكا الوسطى	365	89	582	50
أمريكا الشمالية	1324	924	1173	75
أمريكا الجنوبية والكاريبي	452	1335	859	88
آسيا	13,544	13,168	35,405	29,364
أوروبا	2325	3672	5271	900
استراليا	196	235	17	4

القارة	الفليفلة الحارة والخضراء[a]	البصل المجفف في الهواء	الثوم	الفاصولياء الخضراء
العالم	25,924	61,637	15,184	6424
افريقيا	2468	5441	367	553
أمريكا الوسطى	1732	1322	49	55
أمريكا الشمالية	940	3575	211	140
أمريكا الجنوبية والكاريبي	2252	5140	386	141
آسيا	17,056	38,842	13,396	4574
أوروبا	3154	8383	823	976
استراليا	54	256	1	39

القارة	البازلاء الخضراء	الجزر واللفت	البطيخ الأحمر	الشمام وأنواع البطيخ الأخرى (البطيخ الأصفر)
العالم	7666	26,830	100,602	27,977
افريقيا	607	1230	4412	1432
أمريكا الوسطى	65	450	1410	1345
أمريكا الشمالية	905	1892	1728	1221
أمريكا الجنوبية والكاريبي	271	1536	3704	2070
آسيا	4599	12,799	85,735	20,827
أوروبا	1193	8992	4905	2340
استراليا	90	381	119	86

الجداول 2.17: يتبع

البلد	الخضار والبطيخ الإجمالي الكلي	البلد	الملفلوف	البلد	أرضي شوكي
الصين	448,446	الصين	34,826	ايطاليا	469
الهند	81,947	الهند	6148	اسبانيا	200
الولايات المتحدة الأمريكية	37,052	روسيا	4073	الأرجنتين	89
تركيا	25,723	كوريا	3068	مصر	70
مصر	16,165	اليابان	2287	البيرو	68
روسيا	15,930	أوكرانيا	1465	الصين	60
إيران	15,760	اندونيسيا	1293	المغرب	55
ايطاليا	15,133	بولندا	1249	فرنسا	54
اسبانيا	12,513	رومانيا	1113	الولايات المتحدة الأمريكية	38
اليابان	11,624	الولايات المتحدة الأمريكية	1100	تركيا	35
Σ (%)[b]	75	Σ (%)[b]	82	Σ (%)[b]	90

البلد	البندورة	البلد	القرنبيط	البلد	القرع واليقطين والكوسا
الصين	32,540	الصين	8083	الصين	6060
الولايات المتحدة الأمريكية	11,250	الهند	4508	الهند	3678
تركيا	9855	الولايات المتحدة الأمريكية	1288	روسيا	1185
الهند	8638	اسبانيا	460	أوكرانيا	1064
مصر	7600	ايطاليا	438	الولايات المتحدة الأمريكية	862
ايطاليا	6351	فرنسا	362	مصر	690
إيران	4781	المكسيك	305	إيران	591
اسبانيا	3679	بولندا	250	ايطاليا	512
البرازيل	3278	المملكة المتحدة	219	كوبا	447
المكسيك	2878	الباكستان	209	فيليبين	371
روسيا	2415	Σ (%)[b]	89	تركيا	365
اليونان	1712			Σ (%)[b]	75
Σ (%)[b]	76				

البلد	الخيار وخيار المخلل	البلد	الباذنجان	البلد	الفليفلة الحارة والخضراء
الصين	27,357	الصين	17,530	الصين	13,031
تركيا	1800	الهند	8704	تركيا	1842
إيران	1721	مصر	1000	المكسيك	1681
روسيا	1423	تركيا	924	اسبانيا	1074
الولايات المتحدة الأمريكية	982	اليابان	372	الولايات المتحدة الأمريكية	894
أوكرانيا	685	ايطاليا	338	اندونيسيا	871
اليابان	628	السودان	272	نيجيريا	722
مصر	600	اندونيسيا	252	مصر	460
اندونيسيا	553	الفيليبين	192	كوريا	395
اسبانيا	500	اسبانيا	175	ايطاليا	345
Σ (%)[b]	83	Σ (%)[b]	93	Σ (%)[b]	82

الجدول 2.17: يتبع

البلد	البصل المجفف في الهواء
الصين	19,600
الهند	6435
الولايات المتحدة الأمريكية	3346
الباكستان	2056
روسيا	1789
تركيا	1765
إيران	1685
مصر	1302
البرازيل	1175
اليابان	1158
المكسيك	1151
اسبانيا	1151
هولندا	983
كوريا	890
المغرب	882
اندونيسيا	809
Σ (%)[b]	76

البلد	الثوم
الصين	11,587
الهند	647
كوريا	331
روسيا	256
الولايات المتحدة الأمريكية	211
مصر	162
اسبانيا	148
أوكرانيا	145
الأرجنتين	116
مايانمار	104
Σ (%)[b]	90

البلد	الفاصولياء الخضراء
الصين	2431
اندونيسيا	830
تركيا	564
الهند	420
مصر	215
اسبانيا	215
ايطاليا	191
المغرب	142
بلجيكا	110
الولايات المتحدة الأمريكية	97
Σ (%)[b]	81

البلد	البازلاء الخضراء
الصين	2408
الهند	1918
الولايات المتحدة الأمريكية	859
فرنسا	354
مصر	290
المغرب	147
المملكة المتحدة	133
تركيا	90
ايطاليا	88
هنغاريا	85
Σ (%)[b]	83

البلد	الجزر واللفت
الصين	8700
روسيا	1918
الولايات المتحدة الأمريكية	1588
بولندا	833
المملكة المتحدة	833
اليابان	762
أوزبكستان	745
فرنسا	693
أوكرانيا	640
ايطاليا	615
اسبانيا	600
ألمانيا	504
هولندا	487
اندونيسيا	440
تركيا	402
المكسيك	383
Σ (%)[b]	75

البلد	البطيخ الأحمر
الصين	71,220
تركيا	3805
إيران	3259
الولايات المتحدة الأمريكية	1719
البرازيل	1505
مصر	1500
روسيا	986
المكسيك	969
الجزائر	785
كوريا	778
Σ (%)[b]	86

البلد	الشمام وأنواع البطيخ الأخرى
الصين	15,525
تركيا	1766
الولايات المتحدة الأمريكية	1208
إيران	1126
اسبانيا	1042
الهند	653
المغرب	648
ايطاليا	625
المكسيك	570
مصر	565
Σ (%)[b]	85

[a] تشمل المعطيات أنواع الفليفلة الأخرى

[b] الإنتاج العالمي = 100%

الجدول 3.17: إنتاج الجذور النشوية الجذمورية الدرنية عام 2006 (1000طن)

القارة	جذور ودرنيات الإجمالي الكلي	بطاطا	بطاطا حلوة	الكسافة (Manioc)
العالم	736,748	315,100	123,510	226,337
افريقيا	216,059	16,446	12,904	122,088
أمريكا الوسطى	2759	1951	63	508
أمريكا الشمالية	25,447	24,709	737	–
أمريكا الجنوبية والكاريبـــي	57,276	16,015	1846	37,042
آسيا	307,396	129,624	107,320	67,011
أوروبا	126,869	126,515	77	–
استراليا	3700	1792	626	196

البلد	جذور ودرنات
الصين	176,433
نيجيريا	92,214
روسيا	38,573
الهند	32,485
البرازيل	30,602
اندونيسيا	23,139
تايلندا	22,842
الولايات المتحدة الأمريكية	20,451
أوكرانيا	19,467
كونغو	15,523
غانا	14,988
موزامبيق	11,615
أنغولا	10,088
ألمانيا	10,031
فيتنام	9539
بولندا	8982
بيلاروسيا	8329
أوغندا	8182
Σ (%)[a]	75

البلد	بطاطا
الصين	70,338
روسيا	38,573
الهند	23,910
الولايات المتحدة الأمريكية	19,713
أوكرانيا	19,467
ألمانيا	10,031
بولندا	8982
بيلاروس	8329
هولندا	6500
فرنسا	6354
المملكة المتحدة	5684
كندا	4995
إيران	4830
تركيا	4397
بنغلادش	4161
Σ (%)[a]	75

البلد	بطاطا حلوة
الصين	100,222
نيجيريا	3462
أوغندا	2628
اندونيسيا	1852
فيتنام	1455
تانزانيا	1056
يابان	989
الهند	955
بروندي	835
غينيا	809
Σ (%)[a]	93

البلد	**الكسافة (manioc)**
نيجيريا	45,721
البرازيل	26,713
تايلندا	22,584
اندونيسيا	19,928
كونغو	14,974
موزامبيق	11,458
غينيا	9638
أنغولا	8810
فيتنام	7714
الهند	7620
Σ (%)[a]	77

[a] الإنتاج العالمي = 100%

الجدول 4.17: وسطي تركيب الخضار (على شكل % من الجزء الطازج الصالح للأكل)

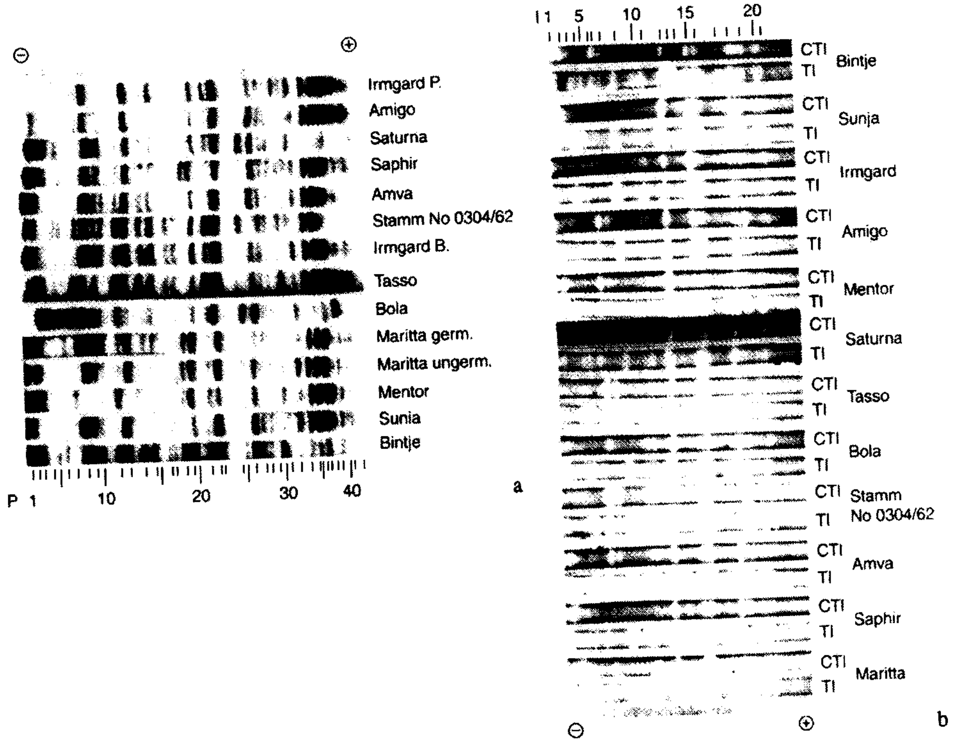
نوع الخضار	المادة الجافة	مركبات النتروجين (N × 6.25)	السكريات المتاحة	الشحوم	الألياف	الرماد
الفطور						
الفطر المستنبت	9.0	4.1	0.6	0.3	2.0	1.0
فطر شانتريل	8.5	2.6	0.2	0.5	3.3	1.6
البوليطة	11.4	5.4	0.5	0.4	6.0	0.9
الخضار الجذرية						
الجزر	11.8	1.1	4.8	0.2	3.6	0.8
الفجل	7.0	1.0	2.4	0.2	2.5	0.8
حشيشة الحية	23.2	1.4	2.2	0.4	18.3	1.0
البقدونس	16.1	2.9	6.1	0.6		1.6
الخضار الدرنية						
البطاطا (إيرلندية) البيضاء	22.2	2.0	14.8[a]	0.1	2.1	1.1
الكرفس (جذور)	11.6	1.6	2.3	0.3	4.2	1.0
الكرنب الساقي	8.4	2.0	3.7	0.2	1.4	1.0
اللفت السويدي	10.7	1.1	5.7	0.2	2.9	0.8
الفجل	5.6	1.1	2.1	0.1	1.6	0.9
الشمندر الأحمر	13.8	1.6	8.4	0.1	2.5	1.1
الخضار الدرنية الجذرية						
البطاطا الحلوة	30.8	1.6	24.1[b]	0.6	3.1	1.1
الكسافة	36.9	0.9	32.0	0.2	2.9	0.7
بطاطا حلوة	31.1	2.0	22.4	0.1	5.6	1.0
الخضار البصلية						
البصل	11.4	1.2	4.9	0.3	1.8	0.6
البراصيا	12.1	2.2	3.3	0.3	2.3	0.9
الشمار	7.6	1.4	3.0	0.2	2.0	1.0
الخضار السوقية						
الهليون	6.5	1.9	2.0	0.2	1.3	0.6
الخضار الورقية						
الراوند	7.3	0.6	1.4	0.1	3.2	0.6
الخضار الورقية						
الهندباء	5.6	1.3	2.3	0.2	1.3	0.8
الكرنب	14.1	4.3	2.5	0.9	4.2	1.5
الخس الرأسي	5.1	1.2	1.1	0.2	1.4	0.9
كرنب بروكسل	15.0	4.5	3.3	0.3	4.4	1.2
الملفوف الأحمر	9.0	1.5	3.5	0.2	2.5	0.7
السبانخ	8.5	2.6	0.6	0.3	2.6	1.5
الملفوف الأبيض	9.6	1.3	4.2	0.2	3.0	0.7
الخضار زهرية الرأس						
أرضي شوكي	17.5	2.4	2.6	0.1	10.8	1.3
القرنبيط	9.0	2.5	2.3	0.3	2.9	0.9

الجدول 4.17: يتبع

نوع الخضار	المادة الجافة	مركبات النتروجين (N × 6.25)	السكريات المتاحة	الشحوم	الألياف	الرماد
البروكلي (قنبيط)	10.9	3.6	2.7	0.2	3.0	1.1
بذور الخضار						
الكستناء	55.1	2.4	41.2	1.9	8.4	1.2
فاصولياء خضراء	10.5	2.4	5.1	0.2	1.9	0.7
بازلاء خضراء	24,8	6.6	12.4	0.5	4.3	0.9
خضار الثمرية						
الباذنجان	7.4	1.2	2.5	0.2	2.8	0.6
القرع	9.0	1.1	4.6	0.1	2.2	0.8
الفليفلة خضراء	7.7	1.1	2.9	0.2	3.6	0.4
الخيار	4.0	0.6	1.8	0.2	0.5	0.5
البندورة	5.8	1.0	2.6	0.2	1.0	0.5

[a] محتوى النشاء 14.1%

[b] محتوى النشاء والسكروز 19.6 و2.8% على الترتيب



الشكل 1.17: طرز البروتين في مختلف أنواع البطاطا المستنبتة، كما يعطيها الرحلان البؤري متساوي التوتر على هلام من بولي أكريلاميد pH 3-10، **a** شرائط بروتين ملونة بأزرق كوماسّي؛ **b**: تلوين مثبطات التربسين والكيموتربسين (TI وCTI)، حضن مع التربسين أو الكيموتربسين، N-أستيل فنيل آلانين-β-نافتل استر وأزرق ديازو B: تظهر مناطق المثبط بيضاء على خلفية بنفسجية — حمراء

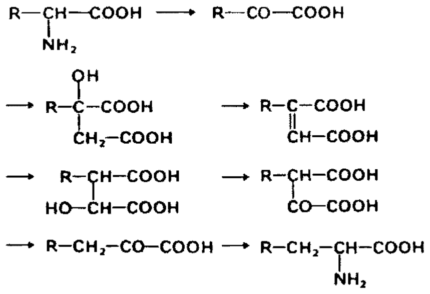
(بحسب *Kaiser*، *Bruhn* و*Beltitz*، 1974)

كذلك توجد مثبطات الإنزيمات، إذ تحتوي البطاطا، على سبيل المثال، على بروتينات لها أثر تثبيط في بروتينازات السيرين، بينما تثبط البروتينات الموجودة في كل من الفاصولياء والخيار الإنزيمات الحالة للبكتين. تعد طرز البروتين والإنزيمات، كما تعطيها طرائق الفصل بالرحلان الكهربائي، مميزة للأنواع أو الطرز، يمكن استخدامها في التفريق التحليلي. يظهر (الشكل 1.17) بروتيناً ومثبط بروتيناز نموذجين من أجل عدة طرز للبطاطا.

2.1.2.1.17 الحموض الأمينية الحرة Free Amino Acids

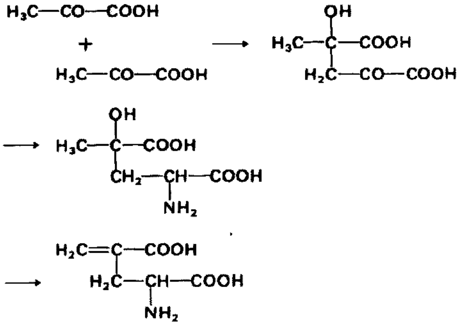
إلى جانب الحموض الأمينية التـــي تبنى منها البروتينات، توجد الحموض الأمينية اللابروتينية في الخضار وغيرها من النباتات. يعرض (الجدولان 5.17 و6.17) المعطيات بشأن وجود هذه الحموض الأمينية وبناها. نعرض أدناه المعلومات المتعلقة بمسارات تخليقها بيولوجيا.

تشتق الأقران الأعلى للحموض الأمينية، مثلاً السيرين المتماثل (الهوموسيرين) والميثونين المتماثل وحمض أمينو الأدبيك، عموماً من تسلسل تفاعل يقابل تفاعل خلات الأوكسال إلى كيتوغلوتامات في حلقة كريبس:



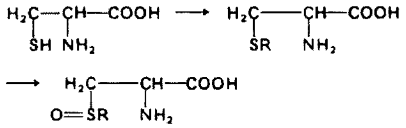
(1.17)

ويتشكل 4-مثيلين حمض الغلوتاميك (الجدول 5.17: XXXI) من حمض البيروفيك.



(2.17)

تتشكل طلائع نكهة البصل المهمة، وهي سلفوكسيدات S-ألكيل سيستين كما يلي:



(3.17)

ويشتق حمض 4,2-ثنائي أمينو بوتاريك وبعض المركبات الأخرى من السيستين (المعادلة 4.17).

ويمكن نزع الكاربوكسيل من شبه نتريل حمض الاسبارتيك المتشكل في البدء، لإعطاء β-أمينو بروبيونتريل، الذي يعد مسؤولاً عن التسمم العظمي بالجلبان عند الحيوانات، مثله في ذلك مثل مشتقه الغلوتاميلي.

الجدول 5.17: وجود الحموض الأمينية اللابروتينية في النباتات (تشير الأرقام الرومانية إلى الجدول 6.17)

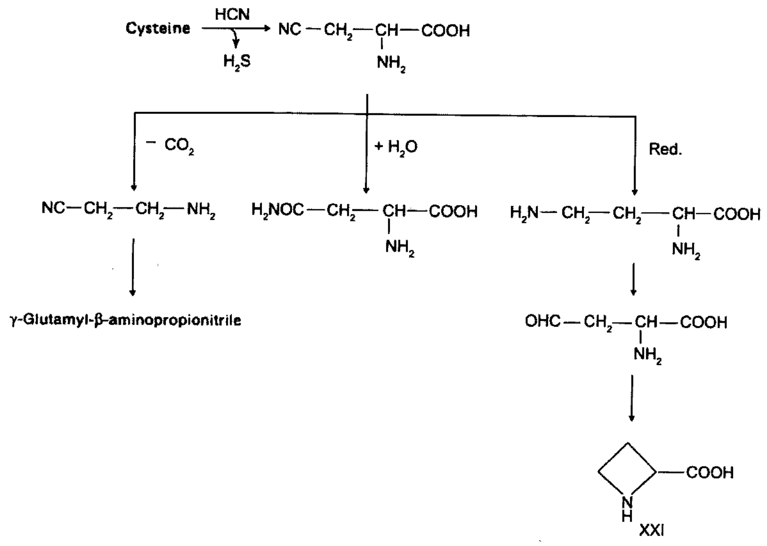
	الحمض الأميـــني	النبات		العائلة
	Neutral aliphatic amino acids			
I	2-(Methylenecyclopropyl)-glycine	الليتشية	*Litchi chinensis*	Sapidaceae
II	3-(Methylenecyclopropyl)-L-alanine (Hypoglycine A)	الآكي	*Bligia sapida*	Sapidaceae
III	3-Cyano-L-alanine	بيقة الشائعة	*Vicia sativa*	Fabaceae
IV	L-2-Aminobutyric acid	المريمية	*Salvia officinalis*	Lamiaceae
V	L-Homoserine	بازلاء البستان	*Pisum sativum*	Fabaceae
VI	O-Acetyl-L-homoserine	بازلاء البستان		
VII	O-Oxalyl-L-homoserine	الكرسنة جلبان	*Lathyrus sativum*	Fabaceae
VIII	5-Hydroxy-L-norvaline	الفول	*Canavalia ensiformis*	Fabaceae
IX	4-Hydroxy-L-isoleucine	الحلبة	*Trigonella foenum-graecum*	Fabaceae
X	1-Amino-cyclopropane-1-carboxylic acid	التفاح	*Malus sylvestris*	Rosaceae
		الكمثري	*Pyrus communis*	Rosaceae
	Sulfurcontaining amino acids			
XI	S-Methyl-L-cysteine	فاصولياء البستان	*Phaseolus vulgaris*	Fabaceae
XII	S-Methyl-L-cysteinesulfoxide	الفجل، الملفوف، القرنبيط، البروكلي	*Brassica oleracea*	Brassicaceae
XIII	S-(Prop-l-enyl)cysteine	الثوم المعمر	*Allium sativum*	Liliaceae
XIV	S-(Prop-1-enyl)cysteinesulfoxide	البصل	*Allium cepa*	Liliaceae
XV	γ-Glutamyl-S-(prop-1-enyl)cysteine	الثوم البري	*Allium schoenoprasum*	Liliaceae
XVI	S-(Carboxymethyl)cysteine	الفجل	*Raphanus sativus*	Brassicaceae
XVII	3,3′-(Methylenedithio)dialanine (Djenkolic acid)	فول الدجنكول	*Pithecolobium lobatum*	Fabaceae
XVIII	3,3′(-2-Methylethenyl-1,2-dithio)-dialanine (as γ-Glutamyl derivative)	الثوم البري	*Allium schoenoprasum*	Liliaceae
XIX	S-Methylmethionine	الفول العريض	*Canavalia ensiformis*	Fabaceae
		الملفوف الأبيض	*Brassica oleracea*	Brassicaceae
		الهليون	*Asparagus officinalis*	Liliaceae
XX	Homomethionine	الملفوف الأبيض	*Brassica oleracea*	Brassicaceae
	Imino acids			
XXI	Azetidine-2-carboxylic acid	الشمندر السكري	*Beta vulgaris ssp.*	Chenopodiaceae
XXII	tr-4-Methyl-L-proline	التفاح	*Malus sylvestris*	Rosaceae
XXIII	cis-4-Hydroxymethyl-L-proline	قشر التفاح	*Malus sylvestris*	Rosaceae
XXIV	trans-4-Hydroxymethyl-L-proline	البشملة	*Eriobotrya japonica*	Rosaceae
XXV	trans-4-Hydroxymethyl-D-proline	البشملة	*Eriobotrya japonica*	Rosaceae
XXVI	4-Methylene-D,L-proline	البشملة	*Eriobotrya japonica*	Rosaceae
XXVII	cis-3-Amino-L-proline	عنب الثعلب	*Morchella esculenta*	Ascomycetes
XXVIII	Pipecolic acid			
XXIX	3-Carboxy-6,7-dihydroxy-1,2,3,4-tetrahydroisoquinoline	قراصية	*Mucuna sp.*	Fabaceae
XXX	1-Methyl-3-carboxy-6,7-dihydroxy-1,2,3,4-tetrahydroisoquinoline	قراصيا	*Mucuna sp.*	Fabaceae
	Acidic amino acids and related compounds			
XXXI	4-Methyleneglutamic acid	الفول السوداني	*Arachis hypogaea*	Fabaceae
XXXII	4-Methyleneglutamine	الفول السوداني	*Arachis hypogaea*	Fabaceae
XXXIII	N^5-Ethyl-L-glutamine (L-Theanine)	الشاي	*Thea sinensis*	Theaceae
XXXIV	L-threo-4-Hydroxyglutamic acid			

تعطي حلمهة شبه النتريل حمض الأسبارتيك، أما الحلمهة والاختزال (الإرجاع) فتعطيان 4,2-دي أمينو حمض البوتاريك، الذي يكون مشتقه الأكساليلي، مثل بروبيونك أوكساليل ثنائي أمينو حمض بروبيونيك، سماً عصبياً. والأعراض الرئيسية للتسمم العصبـــي بالجلبان هي شلل الأطراف والتصلب العضلي. يمكن تحويل 4,2-دي أمينو حمض البوتاريك عبر شبه الدهيد حمض الاسبارتيك إلى 2-أزيتيدين حمض الكاربوكسيلك (XXI) الذي يوجد، مثلاً في الشوندر السكري (الجدول 5.17).

الجدول 5.17: يتبع

	الحمض الأميـــني	النبات		العائلة
XXXV	3,4-Dihydroxyglutamic acid	رشاد	*Lepidium sativum*	Brassicaceae
		الرواند	*Rheum rhabarbarum*	Polygonaceae
		الجزر	*Daucus carota*	Apiaceae
		كشمش	*Ribis rubrum*	Saxifragaceae
		السبانخ	*Spinacia oleracea*	Chenopodiaceae
		العشبة الطويلة	*Angelica archangelica*	Apiaceae
XXXVI	L-2-Aminoadipic acid			
Basic amino acids and related compounds				
XXXVII	N^2-Oxalyl-diaminopropionic acid	الكرسنة جلبان	*Lathyrus sativus*	Fabaceae
XXXVIII	N^3-Oxalyl-diaminopropionic acid	الكرسنة جلبان	*Lathyrus sativus*	Fabaceae
XXXIX	2,4-Diaminobutyric acid (as N^4-Lactyl compound)	شمندر سكر	*Beta vulgaris ssp.*	Chenopodiaceae
XL	2-Amino-4-(guanidinooxy)butyric acid (Canavanine)	الفول العريض	*Canavalia ensiformis*	Fabaceae
		فول الصويا	*Glycine max*	Fabaceae
XLI	4-Hydroxyornithine	الكرسنة الشائعة	*Vicia sativa*	Fabaceae
XLII	L-Citrulline	البطيخ الأحمر	*Citrullus lanatus*	Cucurbitaceae
XLIII	Homocitrulline	فول الخيل	*Vicia faba*	Fabaceae
XLIV	4-Hydroxyhomocitrulline	فول الخيل	*Vicia faba*	Fabaceae
XLV	4-Hydroxyarginine	الكرسنة الشائعة	*Vicia sativa*	Fabaceae
XLVI	4-Hydroxylysine	مريمية البستان	*Salvia officinalis*	Lamiaceae
XLVII	5-Hydroxylysine	الفصفصة	*Medicago sativa*	Fabaceae
XLVIII	N^6-Acetyl-L-lysine	شمندر السكر	*Beta vulgaris*	Chenopodiaceae
XLIX	N^6-Acetyl-allo-5-hydroxy-L-lysine	شمندر السكر	*Beta vulgaris*	Chenopodiaceae
Heterocyclic amino acids				
L	3-(2-Furoyl)-L-alanine	حنطة سوداء	*Fagopyrum esculentum*	Polygonaceae
LI	3-Pyrazol-l-ylalanine	البطيخ الأحمر	*Citrullus lanatus*	Cucurbitaceae
LII	1-Alanyluracil (Willardin)	الخيار	*Cicumis sativus*	Cucurbitaceae
		بازلاء البستان	*Pisum sativum*	Fabaceae
LIII	3-Alanyluracil (Isowillardin)	بازلاء البستان	*Pisum sativum*	Fabaceae
LIV	3-Amino-3-carboxypyrrolidine	الشمام	*Cucurbita monlata*	Cucurbitaceae
LV	3-(2,6-Dihydroxypyrimidine-5-yl)-alanine	بازلاء البستان	*Pisum sativum*	Fabaceae
LVI	3-(Isoxazoline-5-one-2-yl)alanine	بازلاء البستان	*Pisum sativum*	Fabaceae
LVII	3-(2-β-D-Glucopyranosyl-isoxazoline-5-one-4-yl)alanine	بازلاء البستان	*Pisum sativum*	Fabaceae
Aromatic amino acids				
LVIII	N-Carbamoyl-4-hydroxy-phenylglycine	فول الخيل	*Vicia faba*	Fabaceae
LIX	L-3,4-Dihydroxyphenylalanine	فول الخيل	*Vicia fabea*	Fabaceae
		قراصية	*Mucuna sp.*	Fabaceae
Other amino acids				
LX	γ-Glutamyl-L-β-phenyl-β-alaninie	فول أدزوكي	*Phaseolus angularis*	Fabaceae
LXI	Saccharopine	الخميرة	*Saccharomyces cerevisiae*	Saccharomycetaceae

يحتوي الفطر المقطوف حديثاً نحو 0.1% من الأغاريتين، β-N-(γ-L(+)-غلوتاميل)-4-هدروكسي متيل فنيل هدرازين. يمكن للإنزيمات الموجودة أن تحلمه الأغارتين وأن تؤكسد 4-هدروكسي متيل فنيل هدرازين المتحرر معطية ملح الديازونيوم.



(4.17)

3.1.2.1.17 الأمينات Amines

تأكد وجود الأمينات في العديد من النباتات، مثل الهستامين، وN-أستيل هستامين وN,N-دي متيل هستامين في السبانخ، كذلك وجود التربتامين والسيروتينين والميلاتونين والتيرامين في البندورة والباذنجان (قارن 3.1.2.1.18).

2.2.1.17 السكريات Carbohydrates

1.2.2.1.17 أحادي – وقليل السكاريد، السكريات الكحولية Mono- and Oligosaccharides, Sugar Alcohols

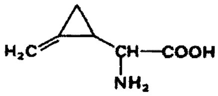
يعد الغلوكوز والفركتوز السكرين السائدين في النباتات (0.3-4%) وذلك إلى جانب السكروز. وتوجد أنواع السكر الأخرى، لكن بمقادير زهيدة، مثلاً يوجد سكر الأبيوز المرتبط برابطة غليكوزيدية في الخَيميات مثل (البقدونس والكرفس)، و-β-1[F] وβ-6[G]-فركتوزيل سكروز في المجموعة البصلية (البصل والبراصيا) والرافينوز والستاكيوز والفرباكوز في الفصيل القرنية *Fabaceae* والمانيتول في الفصيل الصليبية *Brassicaceae* و*Cucubitaceae* القرعيات Cucurbitaceae.

2.2.2.1.17 عديد السكاريد Polysaccharides

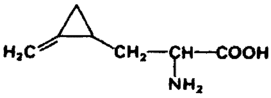
يصادف النشاء وهو مادة تخزين السكريات، في الكثير من النباتات، وتزداد كمياته في بعض الخضار الجذرية والدرنية. وفي الفصيلة المركبة *Compositae* (مثلاً الأرضي شوكي والقشرة السوداء، والـــ Scorzonera إسمها النباتـــي) تكون مادة تخزين السكريات هي الاينولين، أكثر منها النشاء.

ومن عديد السكاريد الأخرى، السيللوز والهيميسيللوز والبكتين. ويتمتع جزء البكتين بدور مميز في صلابة قوام النسيج في النبات، إذ تصبح البندورة أكثر صلابة مع ازدياد محتواها من البكتين، وازدياد المحتوى من بعض المعادن (Ca, Mg) وتناقص درجة استرة البكتين. وفي تصنيع القرنبيط (قارن 3.2.17) تكون درجة الحرارة 70°م هي المفضلة من أجل الحفاظ على ثبات قوام النسيج. ويعلل هذا التأثير بوجود بكتين متيل استراز، الذي لا يكون معطلاً تماماً في النبات إلا في درجة حرارة تزيد على 88°م، بينما يحافظ على فعاليته في 70°م وينجز تنامي البكتات غير الذوابة. ومن أجل تحويل بروتوبكتين إلى بكتين أثناء نضج النسيج النباتـــي، انظر 1.3.3.1.18.

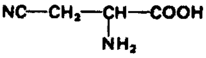
الجدول 6.17: بنـــى الحموض الأمينية اللابروتينية في النباتات (تشير البنـــى والأرقام الرومانية إلى الجدول 5.17)



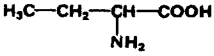
I



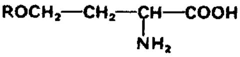
II



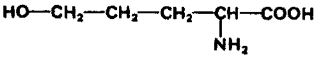
III



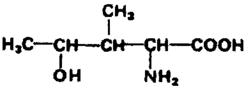
IV



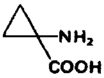
V: R = H
VI: R = H_3C—CO
VII: R = HOOC—CO



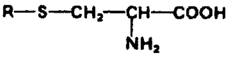
VIII



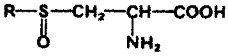
IX



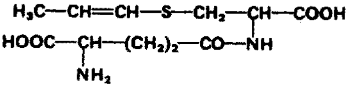
X



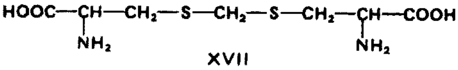
XI: R = CH_3
XIII: R = H_3C—CH═CH
XVI: R = HOOC—CH_2



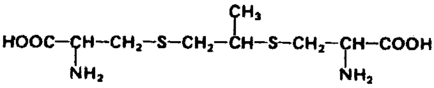
XII: R = CH_3
XIV: R = H_3C—CH═CH



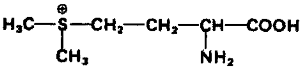
XV



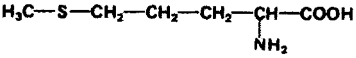
XVII



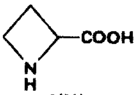
XVIII



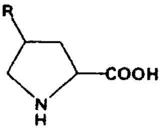
XIX



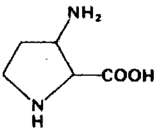
XX



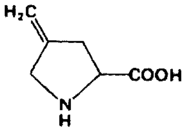
XXI



XXII: R = CH_3
XXIII, XXIV, XXV: R = $HOCH_2$

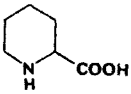


XXVII

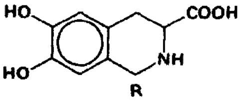


XXVI

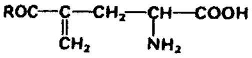
الجدول 6.17: يتبع



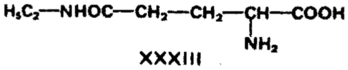
XXVIII



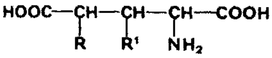
XXIX: R = H
XXX: R = CH_3



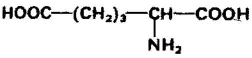
XXXI: R = OH   XXXII: R = NH_2



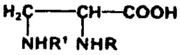
XXXIII



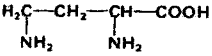
XXXIV: R = HO, R^1 = H
XXXV: R, R^1 = HO



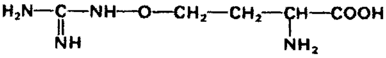
XXXVI



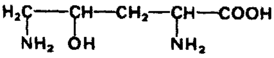
XXXVII: R = HOOC—CO, R^1 = H
XXXVIII: R^1 = HOOC—CO, R = H



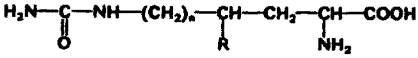
XXXIX



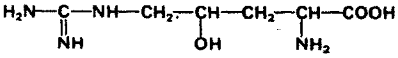
XL



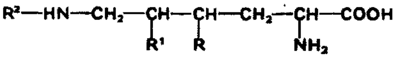
XLI



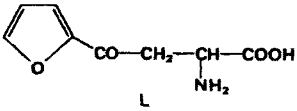
XLII: n = 1, R = H
XLIII: n = 2, R = H
XLIV: n = 2, R = OH



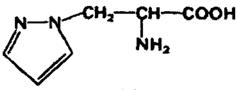
XLV



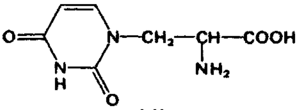
XLVI: R = OH, R^1, R^2 = H
XLVII: R^1 = OH, R, R^2 = H
XLVIII: R, R^1 = H, R^2 = CH_3CO
XLIX: R = H, R^1 = OH, R^2 = CH_3CO



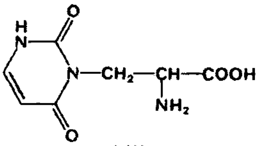
L



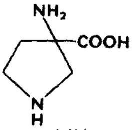
LI



LII

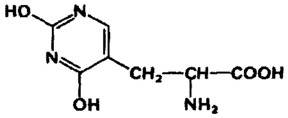


LIII

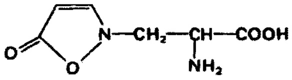


LIV

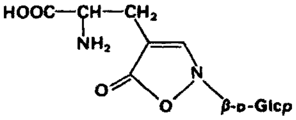
الجدول 6.17: يتبع



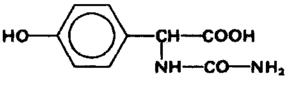
LV



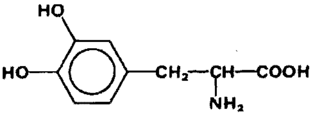
LVI



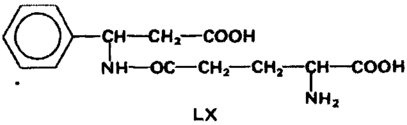
LVII



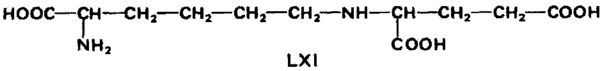
LVIII



LIX



LX



LXI

3.2.1.17 الشحميات Lipids

إن محتوى الخضار من الشحميات منخفض بشكل عام (0.1-0.9%)، فإلى جانب ثلاثي أسيل الغليسيرول، توجد الشحميات السكرية والشحميات الفسفورية. وتصادف أحياناً أشباه الكاروتينات بكميات كبيرة (قارن 2.3.2.1.18). يعرض الجدول 7.17 المعطيات بشأن أشباه الكاروتين في الفليفلة الخضراء، والفليفلة الحمراء الحارة والبندورة والبطيخ الأحمر. انظر 3.3.2.1.18 من أجل وجود القرع (Cucubitacins) المرّ في القرعيات.

الجدول 7.17: أشباه الكاروتينات[a] في الخضار[b]

	الفليفلة الخضراء الجرسية	الفليفلة الحمراء (الحارة)	البندورة	البطيخ الأحمر
إجمالي شبه الكاروتين [b]	0.9–3.0	12.7–28.4	5.1–8.5	5.5
Phytoene (I)	–	0.03	1.3	–
Phytofluene (II)	0.01	0.56	0.7	
α-Carotene (VI)	0.01	0.1	–	–
β-Carotene (VII)	0.54	2.7	0.59	0.23
γ-Carotene (V)	–	–	–	0.09
ζ-Carotene (III)	0.01	0.45	0.84	–
Lycopene (IV)			4.7	4.5
α-Cryptoxanthin, β-Cryptoxanthin	0.7	1.3	0.5	0.46
Lutein (IX)	0.6	–	0.12	0.01
Zeaxanthin (VIII)	0.02	3.9	–	–
Violaxanthin (XIII)	0.6	2.4	–	–
Capsanthin (X)		9.4	–	–
Neoxanthin (XX)	0.23	0.16	–	–

[a] تشير الأرقام الرومانية إلى صيغة البنية في الفصل 1.4.8.3

[b] القيم بالملغ كاروتين/100غ من الوزن الطازج

4.2.1.17 الحموض العضوية Organic Acids

الحمضان العضويان الأعلى تركيزاً بين الحموض العضوية الموجودة في الخضار هما حمض الماليك وحمض الستريك (الجدول 8.17)، ويبلغ مقدار المحتوى من الحموض الحرة القابلة للمعايرة الحجمية 0.2-0.4غ/100غ من النسيج الطازج. وبموجب ذلك تكون pH، مع بضع استثناءات منها البندورة والراوند، عالية نسبياً (5.5-6.5) وثمة حموض أخرى من حلقة حمض الستريك، توجد بكميات زهيدة ويمكن إهمالها. يوجد حمض الحماض (الاكزاليك) بكميات أكبر في بعض الخضار (الجدول 8.17).

الجدول 8.17: الحموض العضوية في الخضار (ملغ/100غرام من الوزن الطازج)

نوع الخضار	حمض الماليك	حمض السيتريك	حمض الحماض (الاكزاليك)
أرضي شوكي	170	100	8.8
الباذنجان	170	10	9.5
القرنبيط	201	20	–
الفاصولياء الخضراء	177	23	45-20
قرنبيط لاروَيسي (البروكولي)	120	210	–
البازلاء الخضراء	139	142	–
قرنبيط	215	220	7.5
الجزر	240	12	60-0
كرات	–	59	89-0
الراوند	910	137	500-230
كرنب بروكسل	200	350	6.1
الشوندر الأحمر	37	195	181
حُماض	–	–	360
الملفوف الأبيض	159	73	–
البصل	170	20	5.5
البطاطا	92	520	–
البندورة	51	328	–
السبانخ	42	24	442

5.2.1.17 المركبات الفينولية Phenolic Compounds

يعالج وجود المركبات الفينولية في المادة النباتية بالتفصيل في 5.2.1.18، ويوجد في الخضار كل من حمضي هدروكسي بنـــزويك وهدروكسي سيناميك، وأيضاً الفلافونات والفلافونولات. يعرض (الجدول 9.17) المعطيات المتعلقة بوجود الأنثوسيانينات في بعض الخضار.

الجدول 9.17: الأنثوسيانينات في الخضار

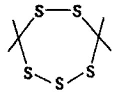
نوع الخضار	الانتوسيانين
الباذنجان	Delphinidin-3-(p-coumaroyl-L-rhamnosyl-D-glucosyl)-5-D-glucoside
الفجل	Pelargonidin-3-[glucosyl(1 → 2)-6-(p-coumaroyl)-β-D-glucosido]-5-glucoside
	Pelargonidin-3-[glucosyl(1 → 2)-6-(feruloyl)-β-D-glucosido]-5-glucoside
الملفوف الأحمر	Cyanidin-3-sophorosido-5-glucoside (sugar moiety esterified with sinapic acid, 1–3 moles)
البصل (القشرة الحمراء)	Cyanidin glycoside Peonidin-3-arabinoside

6.2.1.17 مواد الرائحة Aroma Substances

ستعالج لاحقاً مركبات الرائحة المميزة للعديد من الخضراوات بالتفصيل. يقابل العدد الذي يلي كل نوع من الخضار، تلك المعطاة في الجدول 1.17. ومن أجل التخليق البيولوجي للرائحة انظر 2.3.5.

1.6.2.1.17 الفطور (4) Mushrooms

تعود الرائحة في الفطور في أصلها إلى (R)-1-أوكتن-3-أول المشتق من التدرك التأكسدي الإنزيمي لحمض اللينوليك (قارن 3.2.7.3). يتأكسد جزء صغير من الكحول إلى 1-أوكتن-3-أون في الفطور الطازجة. تمتلك هذه المادة رائحة شبيهة برائحة الفطر عندما تكون شديدة التخفيف ثم رائحة معدنية بتراكيز أعلى. تسهم هذه المادة في رائحة الفطر لأن قيمة العتبة أدنى بمقدار مائة مرة (10^2). وينتج عن تسخين الفطر التأكسد الكامل للكحول إلى كيتون. ويعد الفطر المجفف من التوابل. وقد أمكن التعرف على المركبات التالية كمركبات مذاق نموذجية: (S)-موروليد وهو مزيج من (S)-حمض المالك 1-O-α-و(S)-حمض الماليك 1-O-β-D-غلوكوبيرانوزيد)، وحمض L-غلوتاميك وحمض L-اسبارتيك، وحمض γ-أمينوبوتاريك وحمض المالك وحمض الستريك وحمض الخل. يؤدي (S)-موروليد إلى تشديد مذاق كل من L-حمض الغلوتاميك وNaCl. يمتلك الفطر (*أنيتوم إديودس*) الشائع الاستهلاك في الصين واليابان عبيراً بالغ الشدة. وقد ثبت وجود 1,2,3,5,6-بنتا ثيبان (لينثونين) وأنه مادة نمطية مؤثرة.



(5.17)

تبلغ قيمة العتبة لهذه المادة 0.27-0.53 ppm (في الماء) أو 12.5-25 ppm (في الزيت الصالح للأكل): وهي تشتق بالتخليق البيولوجي من S-الكيل سيستين سلفوكسيد، حمض اللينتنك. وتحتوي الكمأة، وهي فطر يشبه في شكله البطاطا صالح للأكل، نحو 50 ng/g من 5α-أندروست-16-ين-3-α-أول الذي يتصف برائحة مسكية تسهم في الرائحة النمطية (قارن 1.2.2.8.3).

الجدول 10.17 المواد ذات الرائحة في البطاطا المسلوقة[a]

المادة ذات الرائحة	التركيز[b] (µg/kg)
Methylpropanal	4.4
2-Methylbutanal	5.7
3-Methylbutanal	2.6
Hexanal	102.0
(E,E)-2,4-Decadienal	7.3
trans-4,5-Epoxy-(E)-2-decenal	58.0
Methional	65.0
Dimethyltrisulfide	1.0
Methanethiol	15.4
Dimethylsulfide	8.8
2,3-Diethyl-5-methylpyrazine	0.17
3-Isobutyl-2-methoxypyrazine	0.07
4-Hydroxy-2,5-dimethyl-3(2H)-furanone (HD3F)	67.0
3-Hydroxy-4,5-dimethyl-2(5H)-furanone (HD2F)	2.2
Vanillin	1000

[a] سلقت البطاطا في الماء لمدة 40 دقيقة ثم قشرت

[b] المرجع: الوزن الطازج، محتوى الماء 78%

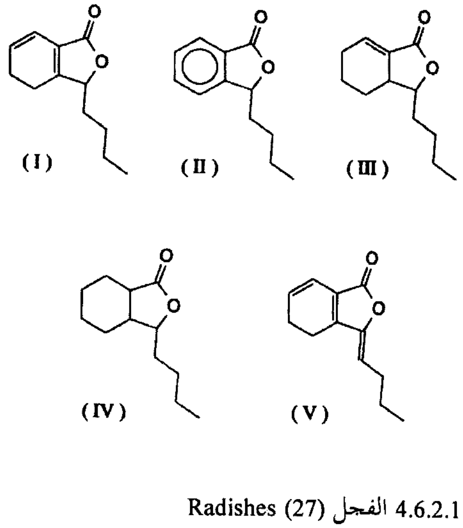
2.6.2.1.17 البطاطا (23) Potatoes

يعد المركبان 3-آيزوبوتيل-2-ميتوكسي بيرازين و3,2-دي اتيل-5-متيل بيرازين المادتين الرئيسيتين في رائحة البطاطا النيئة. كما أن مركبـــي البيرازن هذين أساسيان في رائحة البطاطا المسلوقة. يبين (الجدول 10.17) أنواع المركبات المسؤولة عن رائحة البطاطا المسلوقة.

يمكن توليد مسحة رائحة البطاطا بمحلول مائي (pH 6) من الميتانثيول وثنائي متيل سلفيد و3,2-ثنائي اتيل-5-متيل بيرازين و3-ايزوبوتيل-2-ميتوكسي بيرازين والميثيونال بتراكيز معطاة في الجدول 10.17. وبالرغم من أن رائحته هي تلك للبطاطا المسلوقة إلا أن الميثونال يتمم هذه الرائحة. يتناقص تركيز مركبـــي البيرازين عند تجفيف البطاطا المسلوقة لإعطاء الحبيبات، وعليه فإن شدة رائحة البطاطا تقل.

3.6.2.1.17 درنات الكرفس (24) Celery Tubers

تعزى رائحة الكرفس إلى وجود الفثاليدات في الأوراق والجذر والدرنات والبذور. ويوجد المركب الرئيسي، 3-بوتيل-5,4-دي هدروفتاليد (سيدانوليد: I، المعادلة 6.17)، بمقادير 3-20ملغ/كغ، إلى جانب تعرّف كل من 3-بوتيل فتاليد (II، 0.6-1.6ملغ/كغ)، و3-بوتيل-3a,4,5,6-تتراهدروفتاليد (III، 1.0-4.4ملغ/كغ)، و3-بوتيل هكسا هدرومتاليد (IV) و(Z)-3-بوتيليدين -5,4-ثنائي هدروفتاليد (Z-ليغوستيليد: V، 0.6-2ملغ/كغ). وللمتخايل (مصاوغ مرآتـــي) (S) للمركب II دور بارز في الرائحة، لا يقتصر على أنه المسيطر فيها بل لأن له عتبة (رائحة) أدنـــى كثيراً بالمقارنة بالمتخايل-(R) (0.01:S ميكروغرام/كغ، 10:R ميكروغرام/كغ، في الماء). تسيطر المتخايلات 3R و3aR و7aS و3S و3aR و7aS، من المصاوغات الفراغية الثمانية في الكرفس. إلا أن إسهاماتها في الرائحة يجب أن تكون متدنية نظراً لارتفاع عتبة الرائحة (> 125 ميكروغرام/كغ). وباستثناء الفثاليدات، ما يزال إسهام (Z,E)-1,3,5-أندكاترين في الرائحة موضع نقاش.



(6.17)

4.6.2.1.17 الفجل (27) Radishes

يعزى الطعم اللاذع للفجل إلى المركب 4-ميثيل ثيو-مقرون-3-بوتينيل-آيزوثيوسيانات، الذي يتحرر من الغلوكوزينوليت المقابلة بعد تقطيع الفجل. وتنتشر كثيراً الغلوكوزينوليت في الفصيلة الصليبية *Brassicaceae* وبعض الفصائل النباتية الأخرى. يبين (الجدول 11.17) وجودها في بعض أصناف الملفوف.

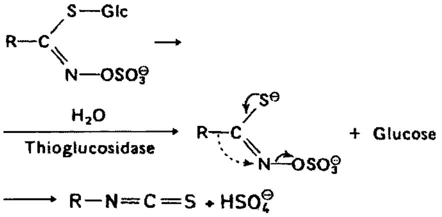
الجدول 11.17: الغلوكوزينولات في مختلف أصناف الملفوف (ملغ/كغ من الوزن الطازج)

المركب[b]	بروكولي	الملفوف الأحمر	كرنب بروكسل	القرنبيط	الملفوف سافوي	الملفوف الأبيض
Glucobrassicin (Ia)	20	16	31	21	46	22
4-Hydroxy-glucobrassicin (Ib)	5					
4-Methoxy-glucobrassicin (Ic)	4					
Glucoiberin (II)	4	11	24	16	52	23
Gluconapin (III)	n.d.	8	5	0.1	0.3	2
Glucoraphanin (IV)	21	21	4	0.7	1	4
Progoitrin (R-V)	n.d.	18	11	3	2	8
Sinigrin (VI)	n.d.	14	44	17	46	30

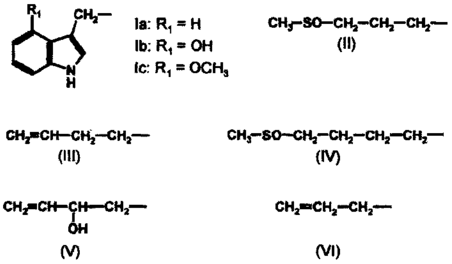
[a] البنية الكيميائية معطاة في الصيغتين 1.17 و10.17

n.d.: لم يتعرف عليها

تتحلمه الغلوكوزينولات بالميروزيناز، وهو أنزيم ثيوغلوكوزيداز، معطية الآيزوثيوسيانات المقابلة (زيت الخردل) عند تلاشي النسيج (المعادلة 7.17). تبين المعادلة 8.17 الثمالة R للغلوكوزينولات المعروضة في الجدول 11.17.



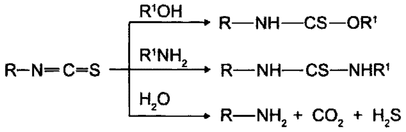
(7.17)



(8.17)

يقابل التفكك إعادة ترتيب *Lossen* لحمض هدروكزاميك، وقد لوحظ إلى جانب الآيزوثيوسيانات الرودانيدات والنتريلات بين منتجات هذا التفاعل.

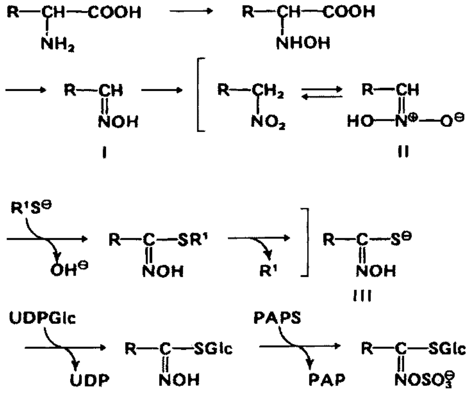
يمكن أن تمضي الآيزوثيوسيانات في التفاعل، مثلاً مع مركبات الهدروكسي أو الثيولات مشكّلة الثيويورثينات أو ثنائي ثيويورثيانات. وتنتج الثيويوريا بوجود الأمينات، بينما تؤدي الحلمهة إلى الأمينات المقابلة مع تحرر غازي CO_2 و H_2S:



(9.17)

يبدأ التخليق البيولوجي للغليكوزينولات (المعادلة 10.17) من الحموض الأمينية المقابلة، ويمضي قدماً عبر أوكسيم (I) وحمض ثيوهدروكسيمك (III). وما تزال التفاعلات المتوسطة بين الخطوتين I وII يحيط بها الغموض. وقد دلت التحريات باستخدام المركبات الموسومة بـــ ^{14}C- و^{35}S- أن الشكل-aci لمركب النترو (II) المقابل يقوم بدور متلقي ثيول. ويمكن أن يقوم السيستئين بدور مانح ثيول. تنجز عملية السلفنة بواسطة 3'-فسفوأدينوزين-5'-فسفوسلفات (PAPS). أما مسار التخليق

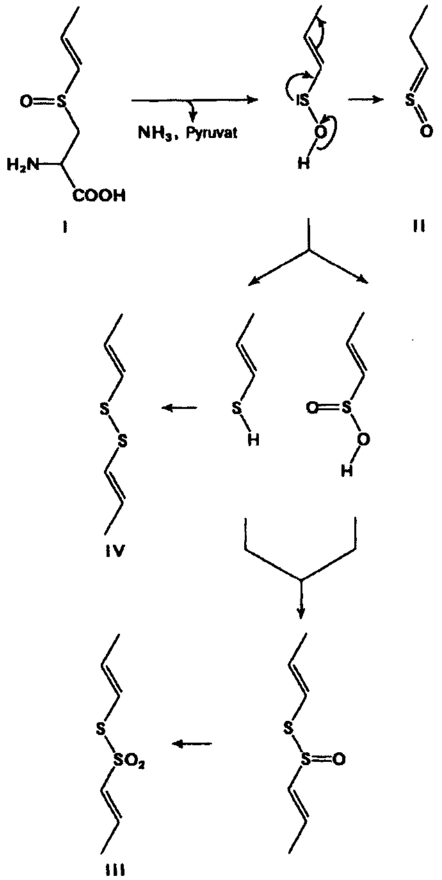
البيولوجي للغليكوزيدات السيانوجينية، فيتفرع عند مركب الالدوكسيم (I) (قارن 6.2.16).



(10.17)

5.6.2.1.17 الشمندر الأحمر (28) Red Beets

إن المادة المميزة في الشمندر الأحمر هي الجيوزمين (من أجل البنية قارن 5.1.5).



(11.17)

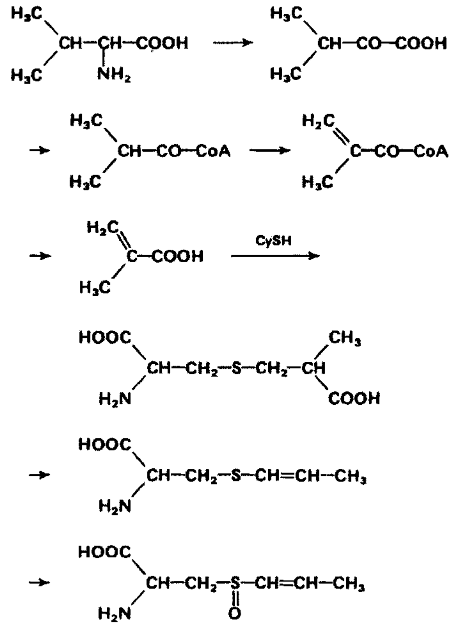
6.6.2.1.17 الثوم (33) والبصل (34) Garlic and Onions

إن المادة المسببة للدموع (عامل الدماع) هي (Z)-بروبان ثيال-S-أوكسيد (II) التـــي، حالما تقطع حبة البصل، تشتق من

مفروق(+)-S-(1-بروبنيل)-L-سيستئين سلفوكسيد (I) بفعل الإنزيم اللينياز. يمتلك اللينياز بيريدوكسال فسفات كتميم الإنزيم (تسلسل المعادلة في 11.17). يحرر تقطيع البصل 3-ميركابتو-2-متيل بنتان-1-أول، الذي بعتبته الشديدة الانخفاض التـــي تساوي 0.0016 ميكروغرام/ل (في الماء)، له رائحة مرق اللحم والبصل. يحتوي البصل النــيء على 8-32 ميكروغرام/كغ من هذه المادة، أما البصل المقطع والمخزن مدة 30 دقيقة قبل الطبخ فيحتوي على 34-246 ميكروغرام/كغ. يتضمن التفاعل التحاق H_2S بمنتج التكاثف الالدولي للبروبانول والاختزال (الإرجاع) الإنزيمي لمجموعة الكربونيل.

كذلك تكون الثيوسلفونات الألكيلية (III) مسؤولة بدورها عن رائحة البصل النــيء، بينما يفترض أن لكل من ثنائي سلفيدات البروبيل والبروبنيل (IV) وثلاثي السلفيدات. دوره في رائحة البصل المطبوخ. أما رائحة البصل المقلي فمشتقة من ثنائي متيل الثيوفين.

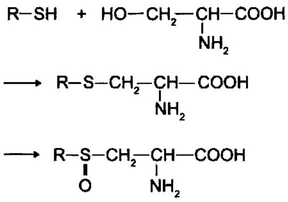
ويعد كل من S-متيل وS-بروبيل-L-سيستئين سلفوكسيد طلائع مهمة لرائحة البصل، إلى جانب المركب I. يخلق الطليعة I بيولوجياً من الفالين والسيستين (قارن 12.17 من أجل تسلسل التفاعل).



I

(12.17)

إن الطليعة الرئيسية في رائحة الثوم هي S-الليل-L-سيستئين سلفوكسيد (اللينين) الذي، كما في البصل، يوجد في فصوص الثوم سوية مع مركبات S-متيل وS-بروبيل. ويفترض أن مركبات الألكيل والبروبيل تخلق بيولوجياً من السيرين والثيولات المقابلة:



(13.17)

يتشكل كل من ثنائي ألليل ثيوسلفينات (الليسين) وثنائي الليل ثنائي السلفيد من المركب الرئيسي بالإنزيم اللينياز، ويعد

كلاهما من مركبات الثوم اللاذعة المميزة.

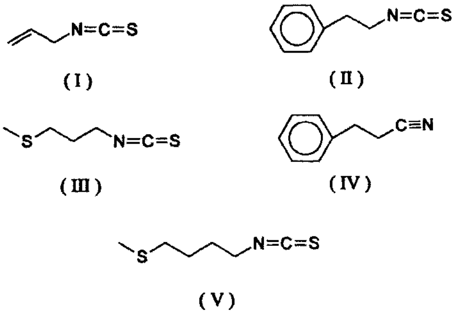
7.6.2.1.17 قُرة العين (39) Watercress

تعد الفنيل اثيل إيزوثيوسيانات مسؤولة عن رائحة هذا النبات من الفصيلة الصليبية (*Brassicaseae*) يعطي تفكك الغلوكوزينولات المقابلة فنيل بروبيونتريل المقوم الرئيسي وبعض النتريلات الأخرى، مثلاً 8-متيل ثيو أوكتانونتريل و9-مثيل ثيو نونانونتريل.

8.6.2.1.17 الملفوف الأبيض والملفوف الأحمر وملفوف بروكسل (52, 49, 48)
White Cabbage, Red Cabage and Brussels Sprouts

تصل نسبة زيت الخردل إلى 6% من مجمل المواد الطيارة في الملفوف المطبوخ بلونيه الأبيض والأحمر. وثمة نسبة عالية من ألليل آيزوثيوسيانات (I، المعادلة 14.17) موجودة تسهم في رائحة الملفوف الأبيض المسلوق بالرغم من ارتفاع عتبة الرائحة التـــي تساوي 375 ملغ/كغ (الماء). كذلك يسهم في الرائحة كل من 2-فنيل اثيل ثيوسيانات (II، عتبة الرائحة 6 ميكروغرام/كغ) ماء و3-متيل ثيوبروبيل آيزوثيوسيانات (III، 5 ميكروغرام/كغ) و2- فنيل ايثل سبانيد (IV، 15 ميكرغرام/كغ يمكن أن يكون مساهماً في الرائحة).

ويعد ثنائي مثيل سلفيد عامل رائحة آخر مهماً يتشكل أثناء طبخ الملفوف والخضار الأخرى. كذلك يبدو أن 3-ألكيل-2-ميتوكسي بيرازين له دوره المهم في رائحة الملفوف.



(14.17)

ويلاحظ أن وقع الرائحة عند طبخ ملفوف بروكسل المجمد أقل وضوحاً منه مع هذا النوع من الخضار عندما تكون طازجة. وقد بين التحليل في الحالة الأولى وجود القليل من ألليّل زيت الخردل والأكثر من الليل النتريل. تبدي آيزوثيوسيانات بتراكيز قليلة رائحة لطيفة ومحرضة للشهية، بينما تذكّر النتريلات برائحة الثوم. ويعزى انزياح النسبة بين المركبين إلى تعطيل أنزيم الميروزيناز أثناء عملية السلق، قبيل التجميد. ونتيجة لذلك لا تتدرك حرارياً ألليل غلوكوزينولات في ملفوف بروكسل المجمد، إلا عند طبخه، إذ تشكل النتريلات. ويعد الغوتيرين مسؤولاً عن المذاق المر الذي يصادف أحياناً في ملفوف بروكسل (قارن 3.9.2.1.17).

9.6.2.1.17 السبانخ (51) Spinach

تسهم المركبات (Z)-3-هيكسانال والميتان ثيول، و(Z)-5,1-أوكتاديين-3-أون، وثنائي مثيل ثلاثي سلفيد، و3-أيزو بروبيل-2-ميتوكسي بيرازين، و3-ثانوي-بوتيل-2-ميتوكسي بيرازين، في رائحة السبانخ الطازج. أما في المطبوخ منه، فينقص تركيز (3)-Z-هكسانال، وتسيطر المركبات ثنائي متيل سلفيد وميتانيثول والميثيونال و2-أستيل-1-بيرولين.

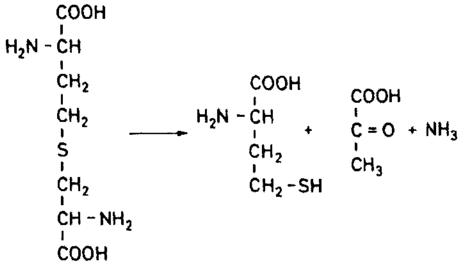
10.6.2.1.17 الأرضي شوكي (55) Artichoke

يسهم كل من 1-أوكتين-3-أون و-1-هكسين-3-أون ذي الرائحة العشبية (عتبة الرائحة 0.02 ميكروغرام/كغ، الماء) والفنيل أستيل الدهيد في رائحة الأرضي شوكي المغلي بقيم رائحة عالية.

11.6.2.1.17 القرنبيط (56)، والبروكولي (57) Cauliflower, Broccoli

إن مواد الرائحة ذات الأهمية في القرنبيط والبروكلي المطهوين، هي مركبات الكبريت التي سلف ذكرها مع الملفوف الأبيض، ويسهم كل من 3-متيل ثيوبروبيل ايزثيوسيانات، و3-متيل ثيوبروبيل سيانيد (عتبة الرائحة 82 ميكروغرام/كغ، الماء) والنونانال في رائحة القرنبيط النموذجية ويسهم كل من 4-متيل ثيوبوتيل آيزوثيوسيانات (V، المعادلة 14.17) و4-متيل ثيوبوتيل سيانيد إلى جانب II وIV في رائحة البروكلي.

وأثناء سلق هذه النباتات لا بد من تعطيل سيستاثيونين -β-لياز (EC 8.1.4.4 سيستين لياز) لأن هذا الإنزيم الذي يحفز التفاعل المبين في المعادلة 15.17 ينتج عيباً في الرائحة. وتتشكل.المركبات المسؤولة عن الرائحة المنفرة من تدرك الهوموسيستئين المتحرر.



(15.17)

12.6.2.1.17 البازلاء الخضراء (60) Green Peas

تشتق رائحة البازلاء الخضراء من الالدهيدات والبيرازينات (3-آيزوبروبيل-3-*سيك* بوتيل و3-آيزوبوتيل-2-ميتوكسي بيرازين).

13.6.2.1.17 الخيار (64) Cucumbers

تلعب الألدهيدات التالية دوراً بارزاً في رائحة الخيار: (E,Z)-2,6-نانودينال و(E)-2-نونينال. ويكون حمض اللينوليك واللينولنيك، كما هو مبين في الشكل 31.3، طلائع هذه الألدهيدات وغيرها، مثلاً (Z)-3-هكسانال و(E)-2-هكسانال و(E)-2-نونينال.

14.6.2.1.17 البندورة (66) Tomatoes

يعد كل من (Z)-3-هكسانال وβ-أيونون، والهكسانال، وβ-داماسينون، و1-بنتن-3-أون، و3-متيل بوتانال، من بين عدد ضخم من المركبات الطيارة، ذات أهمية خاصة لرائحة البندورة (الجدول 12.17).

أما في عجينة البندورة، فعلى سبيل المثال (الجدول 12.17) تبين أن تغيرات الرائحة الناجمة عن التسخين ترجع بالدرجة الأولى إلى تشكل ثنائي متيل سلفيد والميثانول والفينورانونان HD2F وHD3F وإلى ازدياد تركيز β-داماسينون، والانخفاض المعتبر في (Z)-3-هكسينال والهكسانال.

الجدول 12.17: مواد الرائحة في البندورة وعجينة البندورة

المركب	قيمة الرائحة[a]	
	البندورة	عجينة البندورة
(Z)-3-Hexenal	5×10^4	<30
β-Ionone	6.3×10^2	–[b]
Hexanal	6.2×10^2	–
(E)-β-Damascenone	5×10^2	5.7×10^3
1-Penten-3-one	5×10^2	–
3-Methylbutanal	130	152
(E)-2-Hexenal	16	–
2-Isobutylthiazole	10	–
Dimethylsulfide	–	1.4×10^3
Methional	–	650
3-Hydroxy-4,5-dimethyl-5(2H)-furanone (HD2F)	–	213
4-Hydroxy-2,5-dimethyl-3(2H)-furanone (HD3F)	–	138
Eugenol	–	95
Methylpropanal	–	40

[a] حسبت قيم الرائحة على أساس عتبة الرائحة في الماء

[b] لا يسهم المركب في الرائحة هنا

7.2.1.17 الفيتامينات Vitamins

يقدم (الجدول 13.17) المعطيات بشأن محتوى بعض الخضراوات من الفيتامينات. والقيم المعطاة تكون عرضة للتغيير بتغير الطرز والمناخ. ففي السبانخ، مثلاً، يتباين محتوى حمض الاسكوربك من 40-155 ملغ/100غ من الوزن الطازج. وتحتوي البطاطا الحديثة الجنـــي 15-20 ملغ/100غ من فيتامين C. وينخفض المحتوى بنسبة 50% في التخزين (4°م) مدة 6-8 أشهر وبنسبة 40-60% لدى التقشير والطبخ.

الجدول 13.17: محتوى الخضار من الفيتامينات (ملغ/100غ من الوزن الطازج)

نوع الخضار	حمض الأسكوربك	التيامين	الريبوفلافين	حمض النيكوتينك	حمض الفوليك	α-توكوفيرول	β-كاروتين
الخرشوف	8	0.14	0.01	1.0	–	0.19	0.10
الباذنجان	5	0.05	0.05	0.6	0.03	0.03	0.04
القرنبيط	78	0.09	0.10	0.7	0.09	0.07	0.01
البروكولي	100	0.10	0.18	0.9	0.11	0.61	0.9
الكرنب	105	0.10	0.26	2.1	0.19	1.7	5.2
الخيار	8	0.02	0.03	0.2	0.02	0.06	0.4
الخس	10	0.06	0.09	0.3	0.06	0.6	1.1
الجزر	8	0.06	0.05	0.6	0.03	0.4	7.6
الفليفلة الخضراء	138	0.05	0.04	0.3	0.06	2.5	0.5
البراصيا	26	0.09	0.06	0.5	0.10	0.5	0.7
الفجل	26	0.03	0.03	0.4	0.02	–	0.01
ملفوف بروكسل	102	0.10	0.16	0.7	0.10	0.6	0.5
الشمندر الأحمر	10	0.03	0.05	0.2	0.08	0.04	0.01
الملفوف الأحمر	61	0.06	0.04	0.4	0.04	1.7	0.02
الكرفس	8	0.05	0.06	0.7	0.01	–	2.9
الهليون	20	0.11	0.10	1.0	0.11	2.0	0.5
السبانخ	51	0.10	0.20	0.6	0.15	1.3	4.8
البندورة	23	0.06	0.04	0.5	0.02	0.8	0.6

8.2.1.17 المعادن Minerals

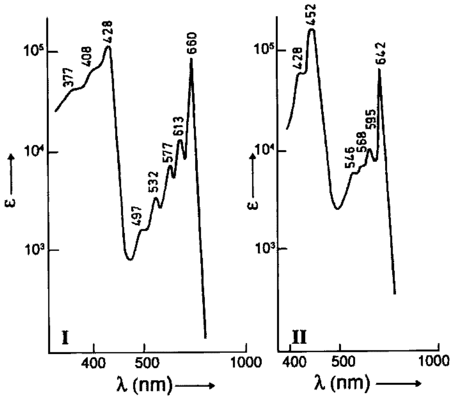
يستعرض (الجدول 14.17) محتوى بعض الخضراوات من المعادن، ويأتـــي البوتاسيوم في الطليعة ويشكل المقوم البارز، يليه الكلسيوم ثم الصوديوم والمغنـــزيوم. أما الانيونات الرئيسية فهي الفسفات والكلورايد والكربونات. وتوجد العناصر الأخرى لكن بمقادير أدنـــى كثيراً. تراجع الفقرة 8.9 من أجل محتوى النترات.

الجدول 14.17: المعادن في الخضار (ملغ/100غ من الوزن الطازج)

نوع الخضار	K	Na	Ca	Mg	Fe	Mn	Co	Cu	Zn	P	Cl	F	I
البطاطا	418	2.7	6.4	21	0.4	0.15	0.001	0.09	0.3	50	50	0.01	0.003
السبانخ	554	69	60	117	3.8	0.6	0.002	0.1	0.6	46	54	0.08	0.012
الجزر	321	61	37	13	0.4	0.2	0.001	0.05	0.3	35	59	0.02	0.002
القرنبيط	328	16	20	17	0.6	0.2	–	0.05	0.2	54	19	0.01	0.006
الفاصولياء الخضراء	256	1.7	51	26	0.8	0.2	–	0.1	0.3	37	13	0.01	0.003
البالازء الخضراء	296	2	26	33	1.9	0.4	0.003	0.2	0.9	119	40	0.02	0.004
الخيار	141	8.5	15	8	0.5	0.1	–	0.04	0.2	17	37	0.01	0.003
الشمندر الأحمر	336	86	29	1.4	0.9	0.2	0.01	0.08	0.4	45	0.2	0.01	0.005
البندورة	297	6.3	14	20	0.5	0.1	0.01	0.06	0.2	26	30	0.02	0.002
الملفوف الأبيض الشائع	227	13	46	23	0.5	0.2	0.01	0.03	0.2	36	37	0.01	0.005

9.2.1.17 المقومات الأخرى Other Constituents

تعد الأصبغة النباتية سوى أشباه الكاروتين والأنثوسيانين، مثلاً الكلوروفيل والبيتالين من الأهمية بمكان في النباتات، ونعرض لها في هذا المقطع سوية مع المركبات المحدثة للدراق goitrogenic التـــي توجد في *الفصيلة الصليبية*.



الشكل 2.17: طيوف امتصاص الكلوروفيل a (I) و b (II). المذيب: ثنائي ايثل الايثر (I) أو ثنائي ايثل ايثر +1% CCl_4 (II)

1.9.2.1.17 الكلوروفيل (اليخضور) Chlorophyll

يعزى اللون الأخضر للنبات والفواكه غير الناضجة إلى المادة الصباغية الكلوروفيل a (أزرق - أخضر) والكلوروفيل b (أصفر - أخضر)، اللذين يوجدان سوية بنسبة مبينة في (الجدول 15.17) (انظر المعادلة 16.17). يبين (الشكل 2.17) أطياف امتصاص الكلوروفيل a وb. يؤدي نزع المغنـــزيوم من الكلوروفيل لإعطاء فيوفيتين a وb. وكلاهما بلون زيتـــي بنـــي. وبالمثل فإن استبدال أيونات المعادن مثل أيونات Sn^{2+} وFe^{3+} بالمغنـــزيوم، يعطي مركبات بلون بنـــي ضارب إلى الرمادي، أما إذا استبدل بالمغنـــزيوم Zn^{2+} وCu^{2+} (بنسبة وزنية 10:1) يتشكل معقد بلون أخضر يتميز بثباتية عند pH 5.5. ينقلب

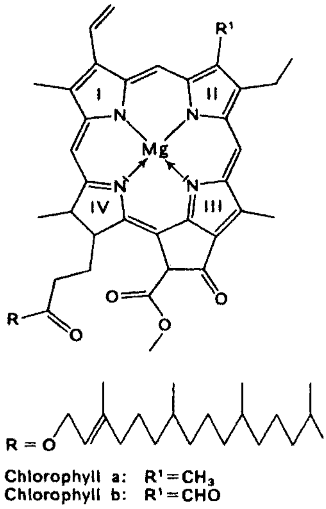
الكلوروفيل، عند إزالة مجموعة الفيتول، مثلاً بفعل أنزيم الكلوروفيلاز، إلى الكلوروفيليد a وb، بينما تؤدي حلمهة الفيوفايتين إلى الفيوفوربيد a وb.

الجدول 15.17: الكلوروفيل a وb في الخضار والثمار

الغذاء	كلوروفيل a (ملغ/كغ)[a]	كلوروفيل b (ملغ/كغ)[a]
الفاصولياء الخضراء	118	35
الكرنب	1898	406
الملفوف الأبيض	8	2
الخيار	64	24
البقدونس	890	288
الفليفلة الخضراء	98	33
البازلاء الخضراء	106	22
السبانخ	946	202
الكيوي	17	8
التوت البري	5	1

[a] تشير إلى الوزن الطازج

ويتصف كل من اليخضور والفيوفايتين بأنه محب للشحم نظراً لوجود مجموعة الفايتول، بينما يكون الكلوروفيد والفيوفوربيد، بدون فيتول، محبة للماء.



(16.17)

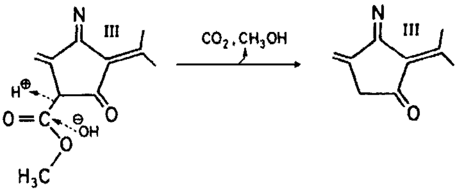
يحدث انقلاب الكلوروفيل إلى الفيوفيتين تغيراً في اللون، بسهولة بتسخين مادة النبات في محلول ضعيف الحموضة، وبسهولة أقل عند pH 7. ويصادف تغير اللون بمزيد من الجلاء في تصنيع البازلاء الخضراء والفاصولياء الخضراء والكرنب وملفوف بروكسل والسبانخ، ويبين الجدول 16.17 أن درجات حرارة أعلى وزمن تسخين أقصر يعطيان استبقاء لون أفضل منه في التسخين المطول ودرجات حرارة أدنـــى.

الجدول 16.17: تغيرات جزء الكلوروفيل أثناء المعالجة (القيم بشكل % من المحتوى الإجمالي من الصباغ في الخضار غير المعالجة)

نوع الخضار	المعالجة	الكلوروفيل a	الكلوروفيل b	الكلوروفيليد a	الكلوروفيليد b	الفيوفيتين a	الفيوفيتين b	الفيوفوربيد a	الفيوفوربيد b
الفاصولياء الخضراء	غير معالجة	49	25	0	0	18	8	0	0
	مزال لونها 4د/100°م	37	24	0	0	19	10	0	0
الخيار	غير معالج	51	30	0	0	15	5	0	0
	مزال لونها 4د/100°م	34	24	6	3	22	1	5	7
الخيار	غير معالج	67	33	0	0	0	0	0	0
	مخمر (مخلل)، 6 يوماً	4	7	3	5	10	3	47	15
	مخمر (مخلل) 24 يوماً	0	0	0	0	16	7	57	28

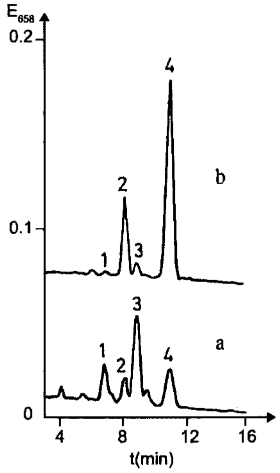
وأكثر ما يتعطل الكلوروفيلاز عندما تسلق الخضار وبالتالي تفقد لونها، ويندر في هذه الحال بالتالي الكشف عن الكلوروفيلليد والفيوفوربيد. إلا أنه في تخمر الخيار يكون الكلوروفيلاز نشيطاً، وتكون النتيجة تغير اللون من الأخضر الغامق إلى الأخضر الزيتـــي الذي تسببه كميات كبيرة من الفيوفوربيد.

يخضع جزء من الفيوفيتين إلى الحلمهة لدى التسخين الأشد (تعقيم، وتجفيف) محرراً أستر أحادي متيل حمض الكربون الذي يتفكك إلى CO_2 وميثانول:



(17.17)

ويتشكل البيروفيوفتين المقابل الذي يمكن الكشف عنه إلى جانب الفيوفيتين بتقنية HPLC (الشكل 3.17)، مثلاً يبين (الجدول 17.17) التغيرات التـــي تطرأ على الأصبغة الكلورية في السبانخ كتابع لمدة التعقيم الحراري.



الشكل 3.17: HPLC للأصبغة الكلورفيلية من معلبات معقمة، فاصولياء خضراء (*a*)، سبانخ (*b*)، (بحسب *Schwartz* و*von Elbe*، 1983)، *1* فيوفيتين b، *2* بيروفيوفيتين b، *3* فيوفيتين a، *4* بيروفيوفيتين a.

يحدث تغير اللون أثناء تخزين الخضار المجففة، ويزداد مقداره بازدياد المحتوى من الماء، ويستمر تحول الكلوروفيل إلى الفيوفيتين في الخضار المسلوقة حتـــى أثناء التخزين بالتجميد. ففي الفاصولياء وملفوف بروكسل مباشرة بعد السلق (دقيقتان

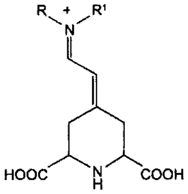
في 100°م) يبلغ المحتوى من الفيوفيتين 8-9%، بينما يزداد بعد تخزين مدة 12 شهر في درجة حرارة –18°م، ليصل إلى -83% 68، ويرتفع المحتوى من الفيوفيتين من 0% إلى نحو 4-6% فقط في الفليفلة الحمراء والبازلاء في الشروط ذاتها.

الجدول 17.17: تأثيرات التعقيم الحراري للسبانخ في تركيب الأصبغة الكلوروفيلية (ملغ/غ مادة صلبة)

تسخين إلى 121°م (دقيقة)	كلوروفيل II a	كلوروفيل II b	فيوفيتين a	فيوفيتين b	بيروفيوفيتين a	بيروفيوفيتين b
الشاهد	6.98	2.49	0	0	0	0
2	5.72	2.46	1.36	0.13	0	0
4	4.59	2.21	2.20	0.29	0.12	0
7	2.81	1.75	3.12	0.57	0.35	0
15	0.59	0.89	3.32	0.78	1.09	0.27
30	0	0.24	2.45	0.66	1.74	0.57
60			1.01	0.32	3.62	1.24

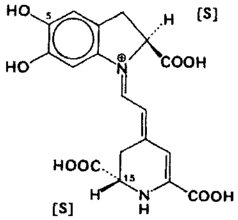
2.9.2.1.17 البيتالينات Betalains

يوجد هذا النوع من الأصبغة في Centrospermae، مثلاً في الشمندر الأحمر وبعض أنواع الفطر (مثل فطر الامانيت[1]). وهي تتألف من البيتاسيانينات الحمراء البنفسجية (λ_{max}~540 nm) والبيتاكزانثينات الصفراء (λ_{max}~480 nm)، أما صيغتها العامة فهي على النحو:

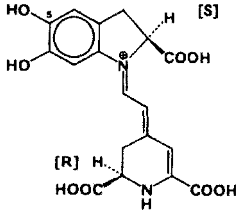


(18.17)

بلغ عدد البيتالينات التـــي تعرف عليها نحو 50، ويمتلك أغلبها جزء سكر مؤستل، أما الحموض الداخلة هنا فهي حمض الكبريت وحمض المالونيك وحمض الكافيئك وحمض السينابك وحمض السيترك وحمض P-كوماريك. تشتق كل البيتاسيانينات من جزأين لاسكرين اثنين: بيتاندين (I) وآيزوبيتاندين (II) والأخير هو المصاوغ الصنوي C-15 للبيتاندين.



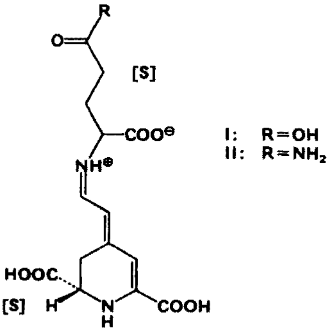
I



II

(19.17)

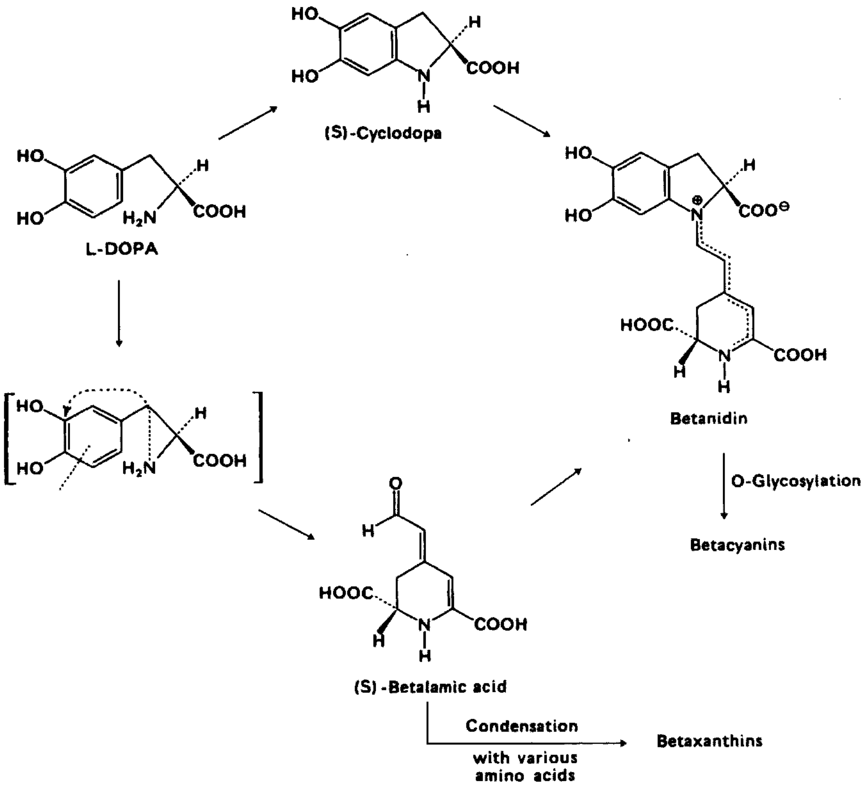
[1] فطر من فصيلة الغازيقونيات سام غالباً (المترجم).



(20.17)

يعد البتانين المادة الملونة الرئيسية في الشمندر الأحمر، وهو مركب بيتانيدين 5-0-β-غلوكوزيد. أما البتاكزانثين فلا يشترك معه إلا بحلقة ثنائي هدروبيريدين. أما السمات البنيوية الأخرى فهي أكثر تبايناً منها في البتاسيانين. ومن الأمثلة على البيتاكزانثين مركبا الفولغاكزانثين الطبيعي I وII وهما أيضاً من الشمندر الأحمر (*بتافولغاريس*).

يبدأ التخليق البيولوجي للبيتالين بدوبا (dopa) بفتح حلقته البنـــزينية، يتبع ذلك بإغلاق الحلقة لإعطاء ثنائي هدروبيريدين. ويخضع حمض (S)-بيتالاميك الذي يخضع إلى تكاثف مع (S)-دوبا الحلقي معطياً البيتاسيانين أو مع بعض الحموض الأمينية الأخرى لإعطاء بتاكزانثين (قارن تسلسل المعادلة 21.17).



(21.17)

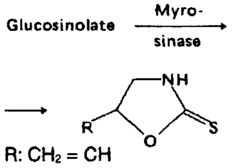
البيتانين الأحمر ذوّاب في الماء ويستخدم في تلوين الأطعمة، لكن تطبيقاته محدودة نظراً لأنه يتفكك بالحلمهة إلى دوبا الحلقي -5-0-β- غلوكوزيد عديم اللون و(5)-حمض البيتالاميك الأصفر. وهذا التفاعل قابل للعكس (عكوس). وبما أن طاقة

تنشيط التفاعل الأمامي ($72\ kJ \times mol^{-1}$) تتجاوز بما لا يقاس طاقة تنشيط التفاعل الخلفي ($2.7\ kJ \times mol^{-1}$) لذلك فإن قسماً من البيتانين يتجدد في درجات الحرارة الأعلى. كذلك يتصف البيتانين بأنه حساس للأكسجين.

3.9.2.1.17 المواد المحدثة للدرق Goitrogenic Substances

تحوي *الكرنبيات* (*Brassicacae*) على الغليكوزينولات التـــي تتفكك إنزيمياً، معطية، مثلاً، الرودانيد. مثلاً في ملفوف الـــ Savoy يبلغ محتوى الرودانيد 30 ملغ/100غ من الوزن الطازج، بينما لا يزيد على 10 ملغ في القرنبيط وعلى 2 ملغ في الكرنب الساقي. وبما أن الرودانيد يتداخل في قبط الغدة الدرقية لليود، يمكن أن يسبب تناول مقادير كبيرة من الملفوف مع كميات متدنية من اليود في الغذاء الإصابة بالدُراق.

كذلك فإن أوكسازوليدين-2-ثيونات هي أيضاً مولدة للدراق. وهي توجد بشكل منتجات ثانوية في الخُلامات الإنزيمية للغليكوزينولات عندما تحتوي زيوت الخردل المتشكلة أولاً، على مجموعة هدروكسي في الموضع 2:



(22.17)

يرتفع محتوى الغلوكوزينلات المقابلة إلى 0.02% في الشمندر الأصفر والأبيض وإلى 0.8% في بذور *الكرنبيات* (جميع أفراد عائلة الملفوف؛ من الكرنب الساقي، والشَلجم، واللفت) وتحتوي الأوراق على آثار لا تذكر من هذه المركبات.

ويوجد في اللفت المقطع نحو 3-15 ملغ/كغ من 5-فينيل أوكسازوليدين-2-ثيون والمدخول المباشر من الثيوأوكسازوليدون من قبل الإنسان ضئيل الاحتمال لأن هذه الخضار لا تؤكل إلا مطبوخة، وبالتالي يتعطل إنزيم الميروزيناز وليس ثمة أي تحرر للمركبات المسببة للدراق، باستثناء ملفوف بروكسل، نظراً لتشكل كميات عالية من مولد الدراق المر المذاق (70-110 ملغ/كغ) من طليعة الغوتيرن أثناء الطبخ. ولا يستبعد المدخول غير المباشر عبر الحليب، عندما تستخدم هذه النباتات علفاً للحيوانات فينتج عن ذلك مواد مسببة للدراق بتراكيز 50-100ملغ/كغ في الحليب. يثبط الأوكسازوليدين-2-ثيون يودنة التيروزين، وهو تأثير غير مشابه لتأثير الرودانيد، الأمر الذي لا يمكن التغلب عليه ليس بمدخول اليود وإنما فقط بمدخول من التيروكسين.

4.9.2.1.17 أشباه القلويات الستيرودية Steroid Alkaloids

إن أشباه القلويات الستيرويدية هي مقومات نباتية تمتلك هيكل سترويد C_{27} ومحتوى من النتروجين، وتحتوي الباذنجانيات على هذه المركبات. ولعل وجودها في البطاطا الأكثر إثارة للاهتمام من وجهة نظر كيمياء الغذاء.

الجدول 18.17: مذاق أشباه القلويات الستيرويدات الموجودة في البطاطا

المركب[a]	عتبة النكهة (ملغ/كغ)	
	مر	لاذع
α-زولانين	3.1	6.25
α-شاكونين	0.78	3.13
زولانيدين	3.1	–
كافئين	12.5	–

[a] مذابة في 0.02% من حمض اللبن

والمركبات الرئيسية في درنات البطاطا هي α-زولانين (المعادلة 23.17) وα-شاكونين، التـــي لا تختلف عن المركب الأول إلا في بنية ثلاثي السكاريد (استبدال الغلوكوز والرامنوز بالغالاكتوز والغلوكوز). يتصف كل من α-زولانين وα-شاكونين وجزؤها اللاسكري من الزولانيدين، بمذاق مر لاذع (الجدول 18.17) يدوم طويلاً. وما تزال عتبة النكهة بحاجة إلى تعيين بوجود حمض اللبن نظراً لعدم الذوبانية في الماء، وقد استخدم الكافئين للمقارنة. يظهر المذاق المر في البطاطا عندما يتجاوز تركيز أشباه الستيرويدات 73 ملغ/كغ. يحرض الإجهاد أثناء النمو وتعرض البطاطا للضوء بعد الحصاد تشكل هذه المواد المرة.

3.1.17 التخزين Storage

تتباين قابلية تخزين الخضار بشدة وهي أكثر ما تعتمد على صنف الخضار وعلى نوعيتها. فبينما بعض النباتات الورقية، مثلاً الخس والسبانخ، إلى جانب الفاصولياء والبازلاء والقرنبيط والخيار والهليون والبندورة، ليس لها سوى زمن تخزين محدود، تمتلك بعض النباتات الجذرية والدرنية مثل الجزر والبطاطا والكرنب الساقي واللفت والشمندر والكرفس والبصل والملفوف المتأخر الزرع، إمكانية تخزينها أشهراً. وشروط التخزين الأفضل هي البرودة ورطوبة الهواء العالية. يعرض (الجدول 19.17) بعض شروط التخزين. ينبغي أن تكون رطوبة الهواء بنسبة 80-95%. يبلغ فقد الوزن الملاحظ أثناء أزمنة التخزين المذكورة في الجدول نحو 2-10%، وعادة يتناقص محتوى حمض الأسكوربيك والكاروتين مع التخزين، كذلك يحدث تدرك النشاء والبروتين ويمكن أن يحدث ارتفاع في محتوى الحموض الحرة في بعض الخضار كالقرنبيط والخس والسبانخ.

الجدول 19.17: تأثير درجة حرارة التخزين الباردة في عمر الخضار المخزنة

الخضار	مجال درجة الحرارة (°م)	عمر التخزين (أسابيع)
القرنبيط	−1/0	6-4
الفاصولياء الخضراء	+3/+4	2-1
البازلاء الخضراء[a]	−1/0	6-4
الكرنب	−2/−1	12
الخيار	+1/+2	3-2
الخس	+0.5/+1	4-2
الجزر	−0.5/+0.5	10-8
الفليفلة الخضراء	−1/0	4
البراصيا/كراث	−1/0	12-8
ملفوف بروكسل	−3/−2	10-6
الشمندر الأحمر	−0.5/+0.5	26-16
الكرفس	−0.5/+1	26
الهليون	+0.5/+1	4-2
السبانخ	−1/0	4-2
البندورة	+1/+2	4-2
البصل	−2.5/−2	40

[a] محفوظة في "قرونها"

2.17 منتجات الخضار Vegetable Products

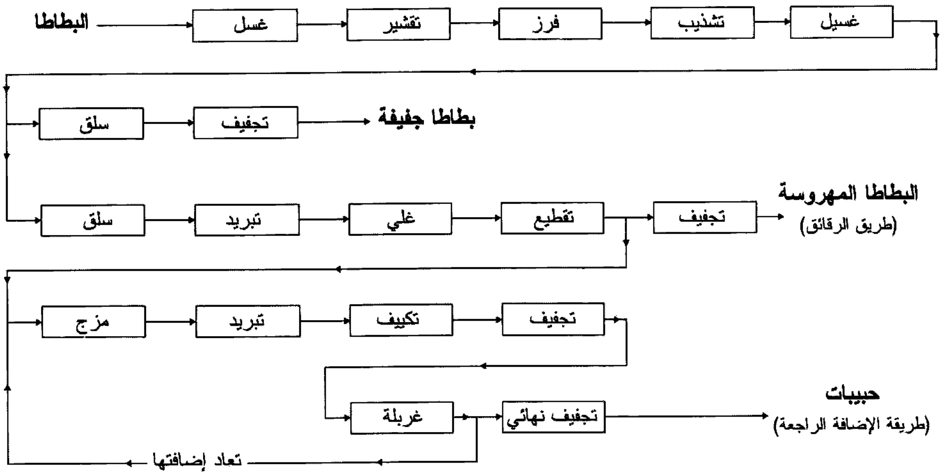
تعطي عدة تقنيات معالجة منتجات خضار تتميز بثبات أعلى لدى تخزينها، بالمقارنة مع الخضار الطازجة، وهي تتحول بسهولة ويسر إلى الشكل الصالح للاستهلاك. ومثلما كانت الحال مع مشتقات الألبان، يمكن تحضير أنواع فريدة من منتجات

الخضار بالتخمير.

1.2.17 الخضار الجفيفة (المنزوع منها الماء) Dehydrated Vegetables

يخفض تجفيف الخضار محتواها من الماء الطبيعي دون المستوى الحرج لنمو المكروبات، (12-15%) لكن دون أن يُضرّ ذلك في مواصفاتها التغذوية. ويهدف التجفيف أيضاً إلى الحفاظ على النكهة والرائحة والمظهر وإمكانية استعادة الشكل الأصلي أو المظهر (بالانتفاخ) عند إضافة الماء. تترافق عملية التجفيف بالعديد من التغيرات المعتبرة، أولها تركيز المكونات الرئيسية بما فيها من البروتينات والسكريات والمعادن، مرفوقاً ذلك ببعض التغيرات الكيميائية. فالدسم تتدرك متأكسدةً، ومع أنها موجودة بمقادير زهيدة في الخضار، إلا أن هذا التأكسد يؤدي إلى نقص الطعم والرائحة. أما المركبات الأمينية والسكريات فتتآثر بتفاعل *Maillard*، مما ينتج عنه لون أكثر عمقاً مع نشوء مواد رائحة جديدة (قارن 4.4.2.4)، كذلك يمكن لمستوى الفيتامينات أن يتدنـــى كثيراً، ويضيع القسم الأعظم من مواد الرائحة الطيارة ومركبات النكهة الأصلية.

وتتضمن عملية تحضير المنتج المجفف (الجفيف) أولاً غسل الخضار ثم التقشير أو التنظيف، ويمكن أن تقطع إلى قطع أو رقائق. ثم تسلق مدة 2-7 دقيقة لتعطيل الإنزيمات وذلك في الماء الساخن أو البخار، كما يمكن أن تعالج الخضار بغاز SO_2.



الشكل 4.17: إنتاج البطاطا الجفيفة (المنـــزوعة الماء) والبطاطا المهروسة وحبيبات البطاطا ورقائقها

تنجز عملية نزع الماء في ناقل أو مجفف أنبوبـــي في 55-60°م حتـــى تصبح قيمة المتبقى من محتوى الرطوبة نحو 4-8%. وتجفف الأشكال السائلة أو المعجونة، مثلاً البطاطا المهروسة أو البندورة المعجونة في مجففات بالرذاذ أو أسطوانية، وقد تستخدم تقنية الوسادة السائلة لتجفيف بعض المنتجات الخاصة. ويعطى التجفيف بالتجفيد (التجفيف بالتجميد) منتجات ذات نوعية عالية (استبقاء جيد للشكل) مع الحفاظ على البنية الأسفنجية والمسامية التـــي تمهّى بسهولة. بعض الخضار التـــي تستخدم في مساحيق الحساء، مثلاً البازلاء والقرنبيط، تحضر بهذه الطريقة. وفي تحضير منتجات البطاطا المنـــزوعة الماء (الشكل 4.17) تقشر الدرنات وتنظف ثم تقطع إلى شرائح أو رقائق ثم تطهى بالبخار وتجفف. أما لإنتاج رقائق البطاطا وتحضير مهروس البطاطا أو حبيبات البطاطا فتعصر الشرائح بعد تعريضها للبخار بين أسطوانات دوارة لتتحول إلى هريس مع الحد الأدنـــى الممكن من تخريب جدران الخلية. يسمح تخريب جدران الخلية للنشا المتهلم بالهروب من الخلايا المفتوقة ليكتسب بذلك المنتج النهائي منسوجاً صمغياً لزجاً. يجفف هريس البطاطا باستعمال الأسطوانات الدوارة لتعطي بذلك الرقائق أو في المجفف ذي الهواء المضغوط لإنتاج الحبيبات. وتحتاج طريقة التجفيف الأخيرة إلى منتج قابل للجريان لذلك يُمزج الهريس

بمسحوق جاف يحتوي 12-15% من الماء بنسبة 2:1 (طريقة الإضافة الراجعة). يعدل المزيج الناتج ليصبح محتواه من الماء 6-8% بواسطة التجفيف بالوسادة السائلة.

تتصف الخضار الجفيفة بأنها خفيفة الوزن وحساسة للهواء والرطوبة لهذا فهي تتطلب طرائق تغليف خاصة، لذلك كثيراً ما يستخدم كل من الورق المشمّع أو الورق المقوى أو الرقائق المعدنية بالطبقات المتعددة أو المعلبات المعدنية أو الأواني الزجاجية، وكثيراً ما تجري أعمال التعبئة في جو من النتروجين أو تحت الفراغ، كذلك يمكن أن يُضغط المنتج الجفيف قبيل تغليفه.

2.2.17 الخضار المعلبة Canned Vegetables

لعل تعبئة الخضار في علب معدنية مع التعقيم الحراري هي واحدة من أهم طرائق حفظ الخضار. يشذب المنتج الطازج بعد انتقائه وفرزه ثم يسلق كما هو ملخص من أجل الخضار الجفيفة. يهدف السلق هنا ليس إلى تعطيل الإنزيمات فحسب بل كذلك لإزالة كل المركبات ذات الطعم غير المرغوب به (الملفوف) والهواء الموجود في نسيج النبات وللتحريض على الانكماش أو تليين المنتج وبالتالي زيادة كثافة التغليف.

يستخدم (محلول الملح 1-2%) في التعبئة، ويضاف السكر (البازلاء والشمندر الأحمر، والبندورة، والذرة الحلوة) أو حمض الليمون (حتـــى 0.02% الذي يستخدم مع الكرفس والقرنبيط والفاصولياء العريضة) أو أملاح الكالسيوم لتثبيت قوام النبات (البندورة والقرنبيط) أو غلوتامات أحادية الصوديوم (100-150 ملغ/كغ) للحفاظ على النكهة.

تنجز البسترة في الموصدات (المعقمات). ويمكن تصنيف الموصدات بحسب نقل الحرارة إلى موصدات مائية وأخرى بخارية، وبحسب طراز التشغيل إلى موصدات عمودية وأخرى دوارة. ولا تستخدم الموصدات الدوارة بطريقة تشغيل مستمرة إلا عندما تدخل المعلبات وتخرج مروراً بأقفال دون أي خسارة في الضغط أو البخار. ولكن فائدة التسخين الدوار تكمن في تسخين سريع متجانس للمنتج. وبعد الوصول إلى التعقيم المطلوب يبرد المنتج بسرعة لتحاشي الأثر الزائد لما بعد التسخين. والاتجاه العام في تعقيم الخضار، كما هي الحال مع أنواع الأغذية الأخرى، هو نحو درجات الحرارة الأعلى وزمن التسخين الأقصر (تعقيم HTST)، إذ يمكن بهذه الطريقة أن يحتفظ المنتج بنوعية أفضل (من حيث القوام والرائحة واللون).

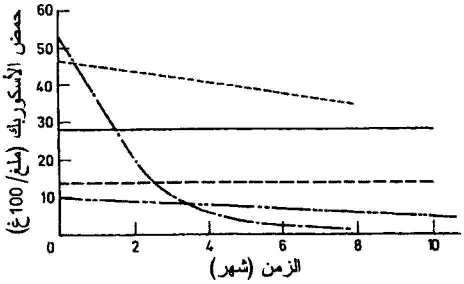
لا تتسبب عملية التعقيم بالحرارة هذه بتقويض القيمة التغذوية/الفيزيولوجية للمقومات الرئيسية للخضار (البروتينات والسكريات)، كذلك فإن التلف الناجم عن التآثر بين الحموض الأمينية والسكريات المرجعة الذي يحدث بقدر محدود، لا يستحق الذكر. إلا أن ثمة أثراً سلبياً في الفيتامينات (قارن 1.6). فالكاروتين وهو طليعة الفيتامين A ذواب في الدسم، يبقى بمنأى عن التأثر في خطوتـــي الغسل والسلق، لكنه يدمر بشكل معتدل (5-30%) أثناء التعليب الفعلي. ولا يتناقص الفيتامين B_1 في الجزر والبندورة بقدر محسوس، بينما تصل الخسارة إلى 10-50% مع الخضار الأخرى (الفاصولياء الخضراء والبازلاء والهليون). ويرتفع فقد فيتامين B_1 في السبانخ ليصل إلى 66% بسبب مساحة السطح الواسعة. ويفقد الفيتامين B_2 بالاستغسال (التصويل) بنسبة (5-25%) أثناء السلق. لكن الفقد في الخطوات الأخرى يصبح غير ذي مغزى، كذلك الأمر مع حمض النكوتينك. ويعزى فقد الفيتامين C إلى ذوبانيته في الماء وتدركه الكيميائي والإنزيمي، لاسيما بوجود آثار من أيونات المعادن الثقيلة. يبلغ مقدار الاحتفاظ بالفيتامين C 55-90% أثناء تعليب الهليون والبازلاء والفاصولياء الخضراء. وقد أدى تخزين معلبات الخضار عدة سنوات بشكل عام، إلى خسارة إضافية في الفيتامين وصلت إلى 20%.

3.2.17 الخضار المجمدة Frozen Vegetables

تعد كل من الفاصولياء والبازلاء والفليفلة الحمراء وملفوف بروكسل والفطر الصالح للأكل، ولب البندورة والجزر ملائمة

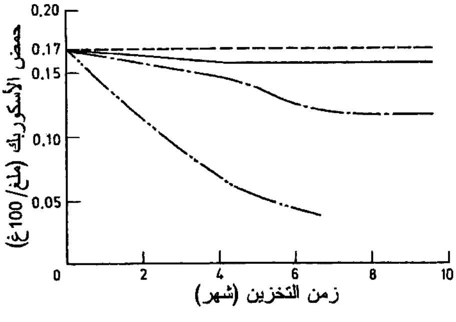
بشكل خاص للحفظ بالتجميد. أما الفجل والخس والبندورة الكاملة فهي غير مناسبة لذلك. تعامل الخضار من النوعية العالية الجودة بالماء الغالي مدة 1.5-4 دقائق أو بالبخار مدة 2-5 دقائق وذلك بهدف تعطيل الإنزيمات. وعادة يكون زمن السلق هنا أقصر منه في التعليب، ويتباين بحسب النوع ودرجة النضج وحجم الخضار. وينصب السعي على جعله أقصر ما يمكن وذلك لتحاشي الاستغسال. ويفضل السلق بالبخار على السلق بالماء الحار، ويعين زمن المعالجة اللازم لتعطيل الإنزيم بقياس سرعة التعطيل لإنزيم مؤشر (قارن 4.4.5.2).

تبرد الخضار مباشرة بعد السلق ثم تجمد في (-40°م) أو أدنـــى، ثم تخزن في -18°م إلى -20°م. وينجز عموماً التجميد بالتبريد غير المباشر في مجمدات تعمل بالهواء أو الصفائح. وفي الوقت الحالي لا تلعب تقنيات التجميد القرّيّة (الصاعق) دوراً بارزاً في معالجة الخضار.



الشكل 5.17: تغيرات محتوى فيتامين C في الخضار المجمد المحفوظة في -21°م. ـــــ البازلاء مسبقة الطهي، --- فاصولياء مسبقة الطهي، -·-·-·- فاصولياء نيئة، -·-·- سبانخ نـــيء، — — — سبانخ مسبق الطهي

يحافظ التجميد على المغذيات في الخضار والفواكه إلى حد كبير. فالفيتامين A وطليعته الكاروتين يحافظ عليها جيداً في السبانخ والبازلاء والفاصولياء، أو يفقد منهما قدر يسير في الهليون بعد معالجته بالحرارة جيداً ثم تجميده وتخزينه بالتجميد العميق (deep freeze)، وحتـــى بعد إزالة التجميد والرجوع إلى درجة حرارة الغرفة. وأكثر ما يعتمد فقد مجموعة فيتامينات B على شروط المعالجة الرئيسية (الغسل والسلق). وليس للخطوات الأخرى أي أثر في الفيتامينات B، لكن خسارة الفيتامين C بالاستغسال (الارتشاح) بالماء أو بالبخار أمر حاسم. ويبقى عادة محافظاً عليه أثناء التجميد وإزالة التجميد. وتعد عملية التبييض المتأنية والتخزين في درجات الحرارة المنخفضة حاسمة بالنسبة للحفاظ على الفيتامين C (الشكلان 5.17 و6.17).



الشكل 6.17: فقد حمض الاسكوربيك في البازلاء المجمدة وتأثير درجة حرارة التخزين في:
-40°م ---، -18°م ـــــ، -12°م -·-·-، -9°م -··-··- (بحسب *Schormuller*، 1966)

يمكن أن تطرأ تغيرات غير عكوسة في قوام الخضار العميقة التجميد وتشمل الأعراض النمطية لذلك التلين والتدبيق

السحوب أو التخلخل أو الرخاوة (الخيار والفاصولياء والجزر) وتراكم بنية تشبه الصمغ دبقة سحوبة (الهليون) أو بنية معجونية رطبة (الكرفس والكرنب الساقي) أو تصلد قشري (البازلاء).

4.2.17 الخضار المخللة Pickled Vegetables

تنتج الخضار المخللة بالتخمر التلقائي لحمض اللبن (الملفوف الأبيض والفاصولياء الخضراء والخيار..الخ). يخفض التخمر الـ pH ويثبط نمو المكروبات الحساسة للحمض غير المرغوب بها وفي الآن نفسه يؤثر في التلين الإنزيمي للخلايا والأنسجة، وبالتالي يحسن قابلية الهضم والفائدة الصحية. كما أن استخدام الملح له أثر حافظ، وتؤدي pH الوسط الحامضة إلى تثبيت الفيتامين C.

لقد كانت تقنيات الحفظ التي أوجزت في المقاطع السابقة تهدف إلى الاحتفاظ باللون الأصلي ومواد النكهة في الخضار النيئة بما فيها توليد مقومات الرائحة الضائعة، لكن مثل هذه الأمور ليست ذات أهمية في الخضار المخللة التي تنشأ فيها رائحة نمطية جديدة.

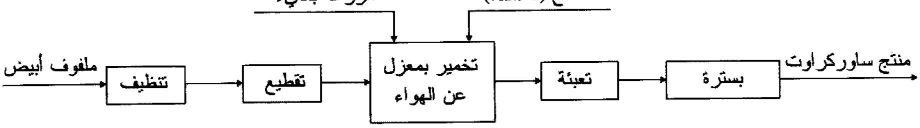
1.4.2.17 الخيار المخلل (مخلل الملح والشبت) Pickled Cucumbers (Salt and Dill Pickles)

يوضع الخيار غير الناضج في محلول NaCl 4-6% بعد إضافة عشبة الشبت المنكهة، وعند اللزوم أنواع منكهة أخرى (ورق العنب أو الثوم أو ورق الغار)، ويمكن أحياناً تمليحها جافة. وعادة يصب محلول الملح على الخيار في برميل ثم يترك كي يتخمر، وقد يضاف الغلوكوز عند اللزوم. يحدث التخمر في 18-20°م منتجاً حمض اللبن وCO_2 وبعض الحموض الطيارة والكحول الإتيلي والقليل من مواد الرائحة المختلفة. وتدخل أنواع جراثيم حمض اللبن التخمر التماثلي والتخمر المغاير، مثلاً *الملبنة والمَمْلسة الجعوية*، في تخمر الخيار المخلل. وعلى العكس من مخلل (الملفوف الحامض) (السروكروت) (SauerKraut) ليس *لجراثيم النسبقة المساريقية* أي دور. وحمض اللبن المتشكل في البدء (0.5-1%) يستقلب جزئياً فيما بعد بالخميرة الغشائية أو بالخمائر المؤكسدة التي تنمو على سطح المحلول الملحي، وهكذا تزداد بعض الشيء قيمة pH الأصل (3.4-3.8) لوسط التخمر.

ويستخدم أيضاً إلى جانب التخمر التلقائي التخمر المحكوم بالتلقيح بالملبنة والمملسة الجعوية.

2.4.2.17 الخضار الأخرى Other Vegetables

تعالج بشكل مماثل للخيار كل من الفاصولياء الخضراء والجزر والكرنب الساقي والكرفس والهليون والكرنب وغيرها. فمثلاً تعامل الفاصولياء الخضراء المقطعة بشكل شرائح بمحلول ملحي (2.5-3%) ثم تخضع لتخمر حمض اللبن في الدرجة 20°م تقريباً، وتسوق في براميل ومعلبات أو في أوانٍ من زجاج. وثمة بعض أنواع الخضار المخللة، لا سيما تلك التي لم تطبخ مسبقاً أو تعالج حرارياً، لن تتلين أثناء الطبخ التالي.



الشكل 7.17: إنتاج اللفت الحامض (ساوركروت)

3.4.2.17 «ساوركروت» مخلل الملفوف الألماني Sauerkraut

استخدم تخمر حمض اللبن لآلاف السنين في إنتاج هذا النوع من الملفوف المخلل (السروكروت) (الشكل 7.17) وكانت

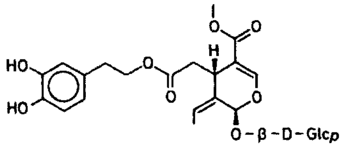
العادة سابقاً تقضي أن يوضع الملفوف في النبيذ المحمض أو في الخل. تقسم رؤوس الملفوف الأبيض إلى مِزق بثخانة 0.75-1.5ملم ثم تمزج بالملح بنسبة 1.8-2.5% وزناً. ترص الخيوط بعدئذ في أحواض خشبية أو أحواض من الإسمنت المسلح المطلية بطبقة من البلاستيك. وبعد رصّ (الخيوط) في طبقات في خزانات خشبية أو إسمنتية ثم تدك وتثقّل كي تطفو على سطحها طبقة من عصير الملح تغطيها. يحدث تخمر حمض اللبن الذي يُستهل بمزرعة بادئ تلقائياً في 18-24°م، لمدة 3-6 أسابيع، وخلال الـ 48 ساعة الأولى من التخمر تنخفض الـ pH من 6.5 إلى مجال 3.7-4.2. ويثبط الحمض المتشكل نمو المكروبات المنافسة ويمنعها من التدخل، وتعد *النستقة المساريقية* إلى جانب الملبنة هي الميكروبات المسيطرة أثناء الطور البدئي للتخمر. أما جراثيم التخمر التماثلي، مثلاً *الملبنة والملسة الجعوية*، فتظهر لاحقاً. وتعتمد كمية الحمض المتشكل على المحتوى البدئي من السكر في الملفوف، لذلك قد يضاف السكر أحياناً (1%) إلى الملفوف الذي لا يتخمر بسهولة وسرعة. كذلك تتدخل إلى جانب *الملبنات* الخمائر في التخمر. ويشمل الناتج كلاً من حمض اللبن وحمض الخل (بنسبة 1:4 إلى 1:6) والكحول الإتيلي (0.2-0.8%) وCO_2 والمانيتول (من الفركتوز) والأهم من ذلك كله مواد الرائحة التـــي تظهر في طور التخمر المسبق، وبعد انتهاء التخمر تكون pH الملفوف الحامض نحو 3.6. وإذا كانت قيمة حمض اللبن أدنـــى من 6 غ/ل كان ذلك دليلاً أن تخمر الملفوف غير مرض. يحفظ المنتج النهائي في براميل مغموراً بالماء المالح. كما يوضع الملفوف المخلل هذا ويوزع في علب معدنية أو أوانـــي التوزيع والبيع. تملأ العلب بالمنتج في الدرجة 70°م ثم تخلى من الهواء وتختم وتعقم في 95-100°م. ويعبأ أيضاً هذا المنتج ويوزع في أوانـــي ورقائق من البلاستيك. وثمة نوع من الملفوف المخلل الحمضي باعتدال، وهو مفضل في جنوبـــي ألمانيا، ينتج بإيقاف التخمر قبل أن يكون كل السكر قد تدرك. ويمكن للمنتج بعد بسترته، أن يخزن لزمن أطول مع حفاظه على مذاق حامضي واضح. تضاف إلى المنتج المنكهات والتوابل إلى حد ما بإضافة كل من السكر أو العرعر أو الكراوية أو بذور الشبت. وفي مخلل الملفوف النبيذي يضاف 1 ليتر من النبيذ لكل 50 كغ من المنتج بعد التخمر.

يحتوي المنتج المصفى وسطياً نحو 90.7% من الماء، و1.5% من مركبات النتروجين، و0.30% من الدسم الخام، و3.9% من السكريات، و1.1% من الألياف الخام، و0.6% من المعادن، (عدا NaCl)، و0.8-3.3% NaCl، و1.4-1.9% من الحمض القابل للمعايرة الحجمية (محسوباً على أساس حمض اللبن، 0.28-0.42% منه حمض خل) و0.29-0.61% من الايتانول. وثمة مقادير ضئيلة من حمض الفورميك وحمض هبتانويك وحمض ن-أوكتانويك وكذلك قليل من الميتانول ومركبات مهمة للتسويغ، أي الدكستران والمانيتول. يصل المحتوى من فيتامين C إلى (10-38 ملغ/100غ) ولا يتغير عند تسخين المنتج في قدور الضغط. إلا أن تكرار التسخين عدة مرات يتسبب بتدمير نحو 30% من الفيتامين.

4.4.2.17 زيتون المائدة Eating Olives

يشمل زيتون الطعام إلى جانب الأخضر منه الزيتون المخمر بحمض اللبن، والزيتون الأسود أيضاً بما فيه الأنواع المخمرة بحمض اللبن والأسود غير المخمر. يعرض (الجدول 20.17) تركيب أنسجة الزيتون الأخضر الطازج المخمر بحمض اللبن.

ولإنتاج الزيتون الأخضر المخمر بحمض اللبن، تجمع الثمار وهي بلون أخضر ضارب إلى الصفرة أو صفراء وتوضع في محلول 1.3-2.6% من NaOH مدة 6-10 ساعة. يتحلمه خلال هذه المدة معظم المادة المرة: الأوليوروبين (صيغتها معطاة في 24.17).



(24.17)

الجدول 20.17: تركيب[a] نسيج حبة الزيتون الطازجة الخضراء (1)، والمخمرة بحمض اللبن الخضراء (2)

المكون	1	2
ماء	75-50	81-61
شحوم	30-6	28-9
سكر مرجع	6-2	
سكر غير مرجع	0.3-0.1	
بروتين خام	3-1	1.5-1
ألياف خام	4-1	2.1-1.4
رماد	1-0.6	5.5-4.2
مقومات أخرى	10-6	

[a] النسبة المئوية وزناً

يُغسل الزيتون بعدئذٍ بالماء ويترك ليخضع لتخمر حمض اللبن التلقائي في محلول من الملح 10-12%، وينجز التخمر في حاويات من الإسمنت المطلي براتين الايبوكسي، أو في أحواضٍ من البولي استر مسلحة بالألياف الزجاجية. وتدخل بالإضافة إلى الخمائر أنواع الجراثيم *النستقة والمملسة* في مراحل التخمر الأولى و*الملبنة* في المراحل اللاحقة. يترك الزيتون بعد التخمر في محلول الملح أو يعبأ في أوعية صغيرة ويضاف إليه محلول ملح طازج ثم يبستر. وقبل التعبئة تنـزع عادة البزرة من الحبة وتحشى (بالفليفلة أو اللوز أو البَلَم أو الكبر[1] أو البصل). تكون pH المنتج النهائي 3.8-4.2 ويحتوي على 0.8-1.2% من حمض اللبن. ينبغي أن يكون الملح بتركيز 7% على الأقل أو 8% من أجل المنتج المعد للتخزين المطول.

أما في إنتاج الزيتون الأسود المخمر بحمض اللبن، فيؤخذ الزيتون الناضج البنفسجي اللون إلى الأسود ويغسل ثم يترك مباشرة ليخضع لتخمر حمض اللبن في محلول ملح 8-10%، ويشمل التخمر كلاً من الملبنات والخميرة التي تكون عادة هي المسيطرة. يمضي التخمر قدماً ببطء لأن قشرة حبة الزيتون ليست نفوذة قبل المعالجة بالقلوي مثلها بعد المعالجة. يعبأ الزيتون بعد التخمر في أوعية من زجاج أو من بلاستيك ثم يبستر. وتكون قيمة pH المنتج النهائي نحو 4.5-4.8 ويحتوي 0.1-0.6% من حمض اللبن، ويكون تركيز الملح 6-9%.

أما لتحضير الزيتون الأسود غير المخمر، فتوضع الثمار الناضجة 3-5 مرات في محلول NaOH 1-2%، ويغسل الزيتون بين كل مرة وأخرى ويهوّى جيداً لضمان أن الأنسجة قد اصطبغت بلون أسود متجانس بالأكسدة الشديدة للفينول. يضاف غلوكونات الحديد إلى ماء الغسلة الأخيرة لتثبيت اللون. يعبأ الزيتون بعدئذٍ في محلول 3% NaCl ثم يعقم، وتكون pH المنتج 5.8-7.9 ويحتوي على 1-3% من الملح.

5.4.2.17 المعالجات الخاطئة للمخللات Faulty Processing of Pickles

يعاني مخلل الخيار عادة من الارتخاء وذلك بسبب تأثير إنزيماته الميكروبية أو الخاصة به الحالّة للبكتين. أما التلون بالبني إلى الأسود فيتسبب به تنامي سلفيد الحديد أو الأصبغة السوداء المتشكلة بالمكروبات (العصيات السوداء). ويتسبب بالقوام الأجوف الميكروبات المشكلة للغاز، أي التخمر الغازي، ويمكن منعه بسهولة بالتخليل بوجود حمض السوربيك.

يسودّ مخلل الكرنب الحامض (الساوركروت) بالتأكسد الكيميائي أو الإنزيمي وذلك عندما لا يكون المحلول الملحي مغطياً السطح. أما اللون الضارب للاحمرار فتسببه الخميرة. وتحدث ارتخاء (مخلل الكرنب الحامض) عندما يجري التخمر في درجة حرارة أعلى من اللازم، أو عندما يعرض الملفوف للهواء، أو إذا كان الملح المضاف قليلاً، أو عندما يكون التخمر خاطئاً لدى

[1] الكَبَر: نبات طبـي، البَلَم: نوع من السمك (المدقق العلمي).

بقاء محتوى حمض اللبن متدنياً كثيراً. يمكن أن يتخرب المخلل، بالإضافة إلى تأثير التخمر الخاطئ، بالعدوى التـــي يتسبب بها العفن وغيره من بنية الغشاء السطحي أو بالتعفن (محلول ملحي غير كاف للحماية الكاملة).

تسبب الحموض الدسمة ذات السلاسل القصيرة، مثلاً حمض البروبيونيك، وحمض البوتاريك عيوباً في الرائحة.

5.2.17 الخضار المخللة بالخل Vinegar-Pickled Vegetables

يحضر هذا الصنف من المخللات بصب الخل المسبق الغلي والساخن على الخضار، وتشمل الخضار كلاً من الخيار وشمندر المائدة الأحمر، والبصل الأبيض والأحمر والفليفلة الحمراء والخضار المشكلة التـــي تضم أيضاً القرنبيط والجزر والبصل والبازلاء والفطر (لاسيما فطر المائدة الصالح للأكل من النوع: *بوليتوس إيدوليس*) والهليون وعرانيس الذرة الطرية والكرفس والبقدونس والجزر الأبيض والكرنب الساقي واليقطين والفليفلة الحمراء (مكسيكية).

تغطى الخضار النيئة بمحلول 2.5% من الخل والملح والتوابل والمنكهات العشبية وخلاصة الأعشاب والسكر والحافظات الكيميائية. وبحسب نوع الخضار وطريقة تحضيرها ثمة (مخلل وحيد النوع) بالخل (خيار بالخل، خيار بالخردل، خيار منكه بالثوم، والشمار، خيار منكه بالفليفلة اللهابة، مخلل منكه بالشبت)، ومخلل مشكل في الخل، يحضر جزئياً من الخضار الطازجة وجزئياً من خضار مسبقة التعليب (خيار كامل غير مقطع، قرنبيط، بصل، ذرة صفراء، فليفلة حمراء).

6.2.17 تخزين الخضار في ماء الملح Stock Brining of Vegetables

يعد التمليح طريقة عملية في حفظ بعض الخضار بكميات كبيرة من أجل المعالجة اللاحقة. تملح الخضار عادة بملح الطعام بعد السلق. وتحفظ المنتجات المحفوظة في ماء الملح لإنتاج منتجات أخرى منها. فمثلاً يحضر الهليون المملح بإضافة نحو 20% وزناً من الملح ليستخدم في تحضير "مزيج لايبزغ"، والخضار الطازجة المشكّلة. كما تجدر الإشارة إلى أهمية تخزين الفاصولياء بهذه الطريقة. تنقع الفاصولياء المسلوقة أو غير المسلوقة في محلول الملح أو تعامل بالملح الجاف بنسبة 10-20% وزناً (يضاف الملح يدوياً أو بالآلة أو بالرش أو التغبير) ثم تحفظ في محلول الملح قبيل تصنيع منتجات أخرى. تصفّى الفاصولياء تماماً من المحلول الملحي ثم تغسل في تيار من الماء الحار قبل مزيد من المعالجة. وبالطريقة ذاتها، تحفظ الخضراوات الأخرى، مثل القرنبيط والملفوف والجزر والبصل والخيار الصغير في المحلول الملحي، أما الفطر والـــ Morels فتملح أيضاً، وهي عملية متبعة في كل من بولندا وروسيا.

7.2.17 عصير الخضار Vegetable Juices

تنظف الخضار وتغسل ثم تسلق وتقطع بالتفتيت في طاحون، وفي بعض الحالات، مثلاً مع البندورة، تطحن في البدء وتسخن الروبة إلى > 70°م لبعض الوقت. يفصل العصير عندئذٍ في مكابس أو بالتنبيذ ثم يضاف الملح بنسبة 0.25-1%. تمزج العصائر غير الحامضة بحمض اللبن أو حمض الليمون. تخضع هذه المنتجات، من أجل ضمان الثبات أثناء التخزين، إلى البسترة في مبادلات حرارية صفائحية. وأكثر الخضار التـــي تعصر بهذه الطريقة هي البندورة، ويليها أحياناً الخضار مثل الخيار والجزر والشمندر الأحمر والفجل والسوركروت والكرفس والسبانخ.

8.2.17 معجون الخضار Vegetable Paste

يتكون معجون الخضار من روبة خضار ناعمة نزع منها القشور والبذور وذلك بإمرار الروبة خلال أداة نزع اللب، ولعل معجون البندورة المنقى هو الأكثر أهمية في هذا النوع من المنتجات، ويحتوي على نسبة من المادة الجافة 14-36%، ويحتوي على 0.8-2% من NaCl. يحضر "كتشب البندورة" بالمزج المسبق المكثف لمعجون البندورة (28% أو 38%) مع الخل والماء والسكر

والتوابل والمثبتات، يتبع ذلك بالمجانسة الناعمة بواسطة المطاحن الغروية إذا كان ذلك ضرورياً. تلقم الدفعة عبر مبادل حراري صفيحي (90°م) وعبر جهاز نازع للغاز إلى جهاز تعبئة بالساخن ثم التبريد اللاحق. وإذا كانت المعالجة الحرارية مطوّلة تسبب ذلك بظهور عيوب مثل الكرملة وتغير اللون والمذاق المر، ويميل المنتج للانفصال ولاسيما بوجود فقاعات الهواء عندما تكون إزالة الغاز غير كافية، ومن الضروري أن تكون اللزوجة كافية. فإذا كان المحتوى الطبيعي من البكتين محافظاً عليه (مثلاً في معجون البندورة النقي) لا يكون ثمة حاجة لاستخدام عوامل الثخانة. تخزن الزجاجات المليئة عادة مقلوبة رأساً على عقب وذلك لمنع حدوث عيب يعرف باسم (الرقبة السوداء) وهو اسمرار عند رقبة الزجاجة يلاحظ بين الحين والآخر بسبب ارتفاع مقدار الهواء في حيز الرأس.

ثمة معاجين خضار أخرى تأتـــي أهميتها في استعمالها بشكل رئيسي غذاءً للأطفال.

9.2.17 مساحيق الخضار Vegetable Powders

تحضر مساحيق الخضار بتجفيف العصير المقابل بدون إضافة أو بإضافة معززات تجفيف مثل النشاء أو منتج تدرك النشاء حتـــى الوصول إلى محتوى رطوبة بنسبة 3%. وطرائق التجفيف المستخدمة تعتمد على التجفيف بالترذيذ أو التجفيف بالأسطوانة تحت الفراغ أو بالتجفيد. والمنتج الأهم هنا هو مسحوق البندورة، أما المساحيق الأخرى مثلاً مسحوق السبانخ والشمندر الأحمر فتستخدم جزئياً ملونات للأطعمة.

3.17 المراجع

Adler, G.: Kartoffeln und Kartoffelerzeugnisse. Verlag Paul Barey: Berlin. 1971

Bötticher, W.: Technologie der Pilzverwertung. Verlag Eugen Ulmer: Stuttgart. 1974

Buttery, R.G., Teranishi, R., Flath, R. A., Ling, L. C: Fresh tomato volatiles. Composition and sensory studies. ACS Symposium Series 388, American Chemical Society, Washington, DC 1989, p. 213

Elbe, J.H. von: Influence of water activity on pigment stability in food products. In: Water Activity: Theory and Applications to Food (Eds.: Rockland, L.B., Beuchat, L.R.) Marcel Dekker, Inc.: New York. 1987

Fenwick, G.R., Griffiths, N.M.: The identification of the goitrogen, (-)5-vinyloxazolidine-2-thione (goitrin), as a bitter principle of cooked Brussels sprouts (*Brassica oleracea L. var. gemmifer*). Z. Lebensm. Unters. Forsch. *172*, 90 (1981)

Fernández Diez, M.J.: Olives. In: Biotechnology (Eds.: Rehm, H.-J., Reed, G.), Vol. 5, p. 379, Verlag Chemie: Weinheim. 1983

Fischer, K.-H., Grosch, W.: Volatile compounds of importance in the aroma of mushrooms (*Psalliota bispora*). Lebensm: Wiss. Technol. *20*, 233 (1987)

Granvogl, M., Christlbauer, M., Schieberle, P.: Quantitation of the intense aroma compound 3-mercapto-2-methylpentan-1-ol in raw and processed onions (*Allium cepa*) of different origins and in other Allium varieties using a stable isotope dilution assay. J. Agric. Food Chem. *52*, 2797 (2004)

Grosch, W.: Aromen von gekochten Kartoffeln, Trockenkartoffeln und Pommes frites. Kartoffelbau *50* (9/10), 362 (1999)

Hadar, Y., Dosoretz, C.G.: Mushroom mycelium as a potential source of food flavour. Trends in Food Science & Technology 2, 214 (1991)

Maga, J. A.: Potato flavor. Food Reviews International *10*, 1 (1994)

Mutti, B., Grosch, W.: Potent odorants of boiled potatoes. Nahrung/Food *43*, 302 (1999)

Ross, A.E., Nagel, D.L., Toth, B.: Evidence for the occurrence and formation of diazonium ions in the *Agaricus bisporus* mushroom and its extracts. J. Agric. Food Chem. *30*, 521 (1982)

Rotzoll, N., Dunkel, A., Hofmann, T.: Quantitative studies, taste reconstitution, and omission experiments on the key taste compounds in morel mushrooms (*morchella deliciosa* Fr.). J. Agric. Food Chem. *54*, 2705 (2006)

Salunkhe, D.K., Do, J.Y.: Biogenesis of aroma constituents of fruits and vegetables. Crit. Rev. Food Sci. Nutr. *8*, 161 (1977)

Schobinger, U.: Frucht- und Gemüsesäfte, Verlag Eugen Ulmer: Stuttgart. 1978

Shah, B.M., Salunkhe, D.K., Olson, L.E.: Effects of ripening processes on chemistry of tomato volatiles. J. Am. Soc. Hort. Sci. *94*, 171 (1969)

Stamer, J.R.: Lactic acid fermentation of cabbage and cucumbers. In: Biotechnology (Eds.: Rhem, H.-J., Reed, G.), Vol. 5, p. 365, Verlag Chemie: Weinheim. 1983

Talburt, W.F., Smith, O.R.A.: Potato Processing. AVI Publ., Westport, CT 1975

Tiu, C.S., Purcell, A.E., Collins, W. W.: Contribution of some volatile compounds to sweet potato aroma. J. Agric. Food Chem. *33*, 223 (1985)

Whitfield, F.B., Last, J.H.: Vegetables. In: Volatile compounds in foods and beverages (Ed.: Maarse, H.) Marcel Dekker, Inc.: New York, 1991

18. الفواكـــه ومنتجاتها Fruits and Fruit Products

1.18 الفواكه Fruits

1.1.18 مقدمة Foreword

تتضمن الفواكه: الفواكه الحقيقية والكاذبة إلى جانب بذور النباتات المستنبتة والبريَّة الحولية. وتصنف الفواكه عادة إلى فواكه تفاحية وفواكه ذات نوى، والتوتيات، وفواكه استوائية وتحت استوائية، وفواكه جافة قاسية القشرة وفواكه برية. يعرض (الجدول 1.18) أهم أنواع الفواكه مع المعطيات المتعلقة بتصنيفها النباتـــي واستخداماتها، بينما يقدم (الجدول 2.18) معطيات بشأن إنتاجها.

2.1.18 التركيب Composition

يتأثر تركيب الفواكه بشدة بأنواعها وبدرجة نضوجها، لذلك فالمعطيات الواردة هي ليست إلا دليلاً تقريبياً. يبين (الجدول 3.18) أن محتوى الفواكه من المادة الجافة (التوتيات والتفاحيات وذات النوى والحمضيات والفواكه الاستوائية) يمكن أن يتباين بين 10-20% والمقومات الرئيسية هي السكريات وعديدات السكريدات والحموض العضوية، بينما تأتـــي في المرتبة الثانية من حيث مقاديرها كل من مركبات النتروجين والشحميات. وتحتوي الفواكه المواد الصباغية ومواد الرائحة كمقومات ثانوية لها أهميتها من حيث تنبيهها للحواس، وكذلك الفيتامينات والمعادن ذات الأهمية التغذوية. وتتصف أنواع المكسرات بأنها شديدة التباين في التركيب (الجدول 4.18)، ويبلغ محتواها من الرطوبة نحو 10%، أما مركبات النتروجين فنسبتها تساوي نحو 20% وإن المحتوى من الشحميات مرتفع قد يصل 50%.

1.2.1.18 المركبات المحتوية على النتروجين N-Containing Compounds

تحتوي الفواكه نحو 0.1-1.5% من مركبات النتروجين، تكون البروتينات فيها نحو 35-75%. أما الحموض الأمينية الحرة فهي أيضاً واسعة الانتشار. وثمة مركبات نتروجين أخرى لكنها في المرتبة الثانية من حيث المقادير. وقد سلفت الإشارة للتو إلى القيمة الخاصة للمكسرات بمحتواها العالي من البروتينات.

1.1.2.1.18 البروتينات والإنزيمات Proteins, Enzymes

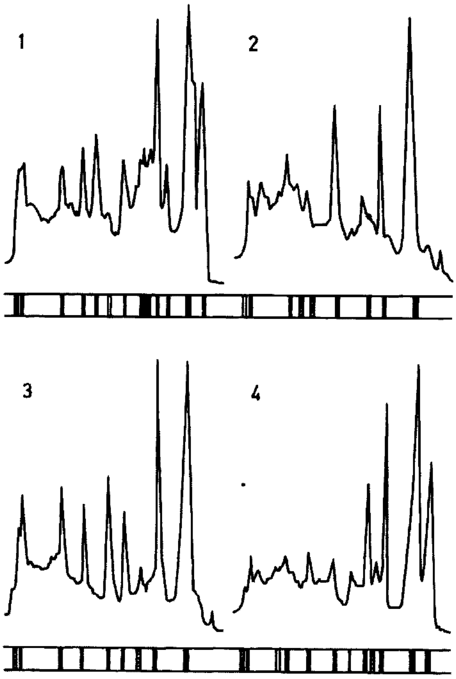
يتباين جزء البروتينات بشدة بتباين نوع الفاكهة ودرجة نضوجها، ويتكون هذا الجزء في أغلبه من الإنزيمات. فإلى جانب تلك الإنزيمات ذات الصلة باستقلاب السكريات (مثلاً الإنزيمات المحللة للبكتين، والسيللولاز، والأميلاز والفوسفوريلاز والسكاراز، والإنزيمات من حلقة فسفات البنتوز، والالدولاز)، ثمة إنزيمات تدخل في استقلاب الشحميات، (مثلاً: الليباز والليبوكسيجيناز، والإنزيمات التـــي تدخل في التخليق البيولوجي للشحم) وفي حلقتـــي حمض الستريك والغليوكزايلات، وإنزيمات أخرى كثيرة مثل الفسفاتاز الحمضية والريبونوكلياز والاستراز والكاتالاز والبيروكسيداز والفينولوكسيداز وO-متيل ترانسفراز.

الجدول 1.18 الفواكه الصالحة للأكل: تصنيف

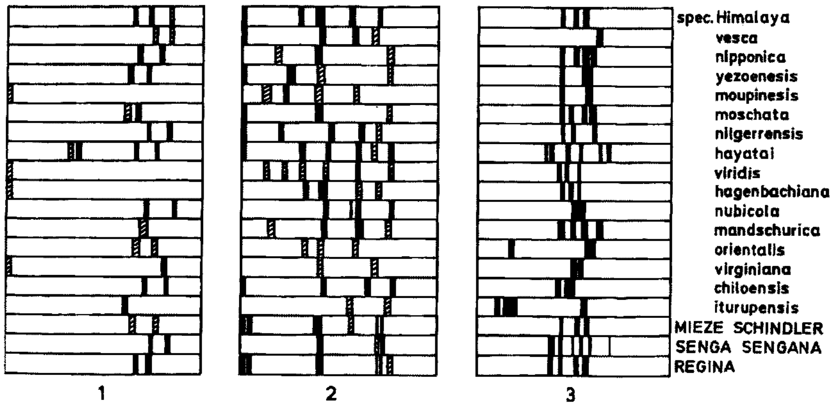
الرقم	الاسم الشائع	الاسم اللاتينـــي	العائلة	طريقة الاستهلاك
	التفاحيات Pomme fruits			
1	التفاح	Malus sylvestris	Rosaceae	طازج، مجفف، معجون، هلام، عصير، شراب، براندي
2	الكمثرى	Pyrus communis	Rosaceae	طازج، مجفف، خشاف، براندي
3	السفرجل بشكل التفاح بشكل الكمثرى	Cydonia oblonga var. maliformis var. pyriformis	Rosaceae	هلام، من مكونات عصير التفاح
	الفواكه ذات النوى			
4	المشمش	Prunus armeniaca	Rosaceae	طازج، مجفف، خشاف، مربى، عصير، براندي
5	الدراق	Prunus persica	Rosaceae	طازج، خشاف، عصير، براندي
6	البرقوق/الخوخ	Prunus domestica	Rosaceae	طازج، مجفف، خشاف، مربى، براندي
7	الكرز الحامض	Prunus cerasus	Rosaceae	طازج، خشاف، مربى، عصير،براندي
8	الكرز الحلو	Prunus avium	Rosaceae	طازج، ملبس، خشاف
	التوتيات			
9	التوت الأسود	Rubus fruticosus	Rosaceae	طازج، مربى، هلام، عصير، خمر، مسكر معطر
10	فريز	Fragaria vesca	Rosaceae	طازج، خشاف، مربى، براندي
11	عنب الدب	Vaccinium myrtillus	Ericaceae	طازج، خشاف، مربى، براندي
12	توت العليق	Rubus idaeus	Rosaceae	طازج، مربـــى ، قطر هلامي، براندي
13	الكشمش الأحمر	Ribes rubrum	Saxifragaceae	طازج، هلام، عصير، براندي
14	الكشمش الأسود	Ribes nigrum	Saxifragaceae	طازج، عصير، مسكر معطر
15	عنب الأحراج	Vaccinium vitis-idaea	Ericaeae	خشاف
16	توت بري	Ribes uva-crispa	Saxifragaceae	غير الناضج: خشاف. الناضج: طازج، مربى، عصير
17	العنب	Vites vinifera ssp. vinifera	Vitaceae	طازج، مجفف(الزبيب)، عصير، الخمر، براندي
	الحمضيات			
18	البرتقال	Citrus sinensis	Rutaceae	طازج، عصير، مربى
19	الجريب فروت (ليمون الجنة)	Citrus paradisi	Rutaceae	طازج، عصير
20	الكوم كوات	Fortunella margarita	Rutaceae	طازج، خشاف، مربى
21	المندرين	Citrus reticulata	Rutaceae	طازج، خشاف
22	ليمون هندي	Citrus maxima	Rutaceae	طازج، عصير
23	نارنج	Citrus aurantium ssp. aurantium	Rutaceae	ملبس، مربى
24	الليمون	Citrus limon	Rutaceae	عصير
25	الليمون الحامض	Citrus medica	Rutaceae	قشر ملبس
	فواكه استوائية			
26	الكرز الهندي (الأسرولا)	Malpighia emarginata	Malpighiaceae	طازج، خشاف، عصير
27	الأناناس	Ananas comosus	Bromeliaceae	طازج، خشاف،مربى، عصير

28	الأفوكادو	Persea americana	Lauraceae	طازج
29	الموز	Musa	Musaceae	طازج، مجفف، مطبوخ، مخبوز
30	الكريموا (قشدة هندية)	Annona cherimola	Annonaceae	طازج
31	التمر	Phoenix dactylifera	Arecaceae	طازج، مجفف
32	التين	Ficus carica	Moraceae	طازج، مجفف، مربى، نبيذ
33	التين الهندي	Opuntia ficus-indica	Cactaceae	طازج
34	الجوافة	Psidium guajava	Myrtaceae	خشاف، عصير
35	الطرنج	Diospyros kaki	Ebenaceae	طازج، ملبس، خشاف
36	الكيوي	Actinidia chinensis	Actinidiaceae	طازج، خشاف
37	الليشة	Litchi chinensis	Sapindaceae	طازج، مجفف، خشاف
38	المانغو	Mangifera indica	Anacardiaceae	طازج، خشاف، عصير
39	البطيخ			
	البطيخ الأصفر	Cucumis melo	Cucurbitaceae	طازج
	البطيخ الأحمر	Citrullus lanatus	Cucurbitaceae	طازج
40	البابايا	Carica papaya	Caricaceae	طازج، خشاف، عصير
41	فاكهة الحب (زهرة الألام)	Passiflora edulis	Passifloraceae	طازج، عصير
42	المطر الذهبي (خرنوب هندي)	Cassia fistula	Caesalpiniaceae	طازج
	المكسرات			
43	الكاجو (بلاذر غربي)	Anacardium occidentale	Anacardiaceae	محمص
44	فستق العبيد	Arachis hypogaea	Fabaceae	محمص، مملح
45	البندق	Corylus avellana	Betulaceae	طازج، مخبوز وفي الحلويات
46	اللوز	Prunus dulcis	Rosaceae	المنتجات المخبوزة وفي الحلويات، منكهة منتجات المخبوزات والحلويات
	الحلو	var. dulcis		
	المر	var. amara		
47	جوز البرازيل	Bertholletia excelsa	Lecythidaceae	طازج
48	الفستق الحلبي	Pistacia vera	Anacardiaceae	طازج، مملح، منكه للنقانق، مزين المنتجات المخبوزة
49	الجوز (العادي)	Juglans regia	Juglandaceae	طازج، مملح، تنكيه، الفاكهة غير الناضجة في الخل والمحفوظات الحاوية سكر
	الفواكه البرية			
50	الأوراك الحمر	Rosa sp.	Rosaceae	مربــى ، خمر
51	ثمر (الخمان)	Sambucus nigra	Caprifoliaceae	عصير، مربى
52	النبق البحري	Hippophae rhamnoides	Elaeagnaceae	جام، مربى

تكون طرز البروتين والإنزيم، التـــي يمكن الحصول عليها، مثلاً، بالفصل بالرحلان الكهربائي، ذات نوعية عالية الارتباط للفواكه، مما يسمح باستخدامها في التمييز بين الأنواع بالتحليل الكيميائي. يبين (الشكل 1.18) طرز البروتين في مختلف أنواع العنب، هذا ويعرض (الشكل 2.18) طرز الإنزيمات في مختلف أنواع الفريز وأصنافه.



الشكل 1.18 طراز البروتين لمختلف أنواع النبيذ، التـــي حصل عليها بالرحلان البؤري متساوي التوتر (pH 3-10) باستخدام سيفادكس G-75 كوسط هلامي داعم. استخدم أزرق كوماسي للتلوين. يظهر الشكل مخطط الرحلان الكهربائي ومخطط الكثافة الموافق،
تدل الأرقام *1, 2, 3, 4* على مناطق الاستنبات التـــي أخذ منها النبيذ المدروس وهي موريو موسكات 2-مولر تورغو، 3 رولندر، 4 سلفانر
(بحسب *Mueller* and *Drawert*, 1973)



الشكل 2.18 طرز الإنزيم لبعض أنواع الفريز (*Fragaria sp.*) و(*Fragaria ananas*) نتيجة الرحلان الكهربائي على هلام قرصي PAGE. هلام التكثيف كبير المسام pH 6.7، هلام الفصل صغير المسام، pH8.9. *1* بيروكسيداز: حضن مع o-التولويدين/H_2O_2 عند pH 7. *2* استراز: حضن مع α-نفتيل أسيتات عند pH 7، يُدَيَّز α-نفتول ومن ثم يربط بـــ p-كلوروأنيلين. *3* نازِعَةُ هيدروجينِ المالاَت: حضن بالمالات، نِتْرو-بلو (أزرق)-تِترازولْيُوم كلورايد وثنائِي نوكليوتيدِ النِّيكوتيناميدِ و الأَدَنين NAD عند pH 7.5 (بحسب *Drawert* وآخرون، 1974).

2.1.2.1.18 الحموض الأمينية الحرة Free Amino Acids

تبلغ نسبة الحموض الأمينية الحرة وسطياً 50% من مركبات N-الذوابة، ويكون طراز الحمض الأمينـــي نموذجياً لكل

فاكهة، مما يسمح باستخدامه في التحليل لتمييز منتج الفاكهة. يعرض (الجدول 5.18) بعض المعطيات ذات الصلة.

الجدول 2.18: إنتاج الفواكه في 2006 (1000 طن)

القارة	الفواكه[a]، الاجمالي	المكسرات، الاجمالي	العنب	الزبيب	التمر
العالم	526,496	11,106	68,953	1189	6704
افريقيا	67,848	1676	3822	41	2413
أمريكا، الوسطى	106,024	208	260	4	3
الشمالية أمريكا،	25,316	1305	6172	320	15
الجنوبية والكاريبي أمريكا	106,024	599	6999	85	3
آسيا	244,643	6403	20,740	635	4261
أوروبا	73,058	1070	29,097	79	13
استراليا	6965	52	2123	30	-

القارة	التفاح	الأجاص	الدراق	الخوخ	البرتقال
العالم	63,805	19,540	17,189	9431	64,795
افريقيا	2006	651	810	244	5620
أمريكا، الوسطى	632	30	223	74	5260
أمريكا، الشمالية	4909	770	941	415	9000
أمريكا، الجنوبية والكاريبي	4368	827	1166	505	26,118
آسيا	36,768	13,906	9639	5505	16,721
أوروبا	14,952	3212	4515	2727	6757
استراليا	800	174	119	34	580

القارة	اليوسفي	الليمون	الجريب فروت	المشمش	الأفوكادو
العالم	25,660	12,990	4563	3251	3317
افريقيا	1483	832	665	502	396
أمريكا، الوسطى	342	2087	465	2	1201
أمريكا، الشمالية	417	942	1118	41	247
أمريكا، الجنوبية والكاريبي	2800	5295	1093	54	165
آسيا	18,008	4324	1616	1735	429
أوروبا	2843	1552	60	895	94
استراليا	109	46	13	23	57

القارة	الجوافة، المانغا	الأناناس	الموز	البابايا
العالم	30,541	18,261	70,756	6591
افريقيا	3003	2598	7755	1422
أمريكا، الوسطى	2342	2191	7137	964
أمريكا، الشمالية	3	192	9	13
أمريكا، الجنوبية والكاريبي	5098	6060	24,897	134
آسيا	22,383	9273	36,457	1926
أوروبا	-	2	393	-
استراليا	55	135	1244	12

الجدول 2.18: يتبع

القارة	الفريز	التوت البري، التوتيات	العليق (الكشمش)	اللوز	الفستق الحلبي
العالم	4082	1155	760	1766	576
افريقيا	227	3	-	214	1
أمريكا، الوسطى	202	8	-	-	-
أمريكا، الشمالية	1279	109	-	716	122
أمريكا، الجنوبية والكاريبي	297	14	-	10,651	-
آسيا	711	510	2	418	440
أوروبا	1539	411	748	396	12
استراليا	29	108	9	12	-

القارة	البندق	الكستناء	الكاجو	الجوز
العالم	961	1180	3103	1664
افريقيا	-	-	1059	42
أمريكا، الوسطى	-	-	8	80
أمريكا، الشمالية	41	-	-	308
أمريكا، الجنوبية والكاريبي	-	42	247	107
آسيا	737	1013	1797	891
أوروبا	183	125	-	316
استراليا	-	-	-	-

البلد	الفواكه، الاجمالي
الصين	93,410
الهند	43,525
البرازيل	37,736
الولايات المتحدة الامريكية	27,328
ايطاليا	17,812
اسبانيا	16,514
اندونيسيا	15,406
مكسيك	15,385
ايران	13,848
فيليبين	13,582
تركيا	12,563
نيجيريا	9874
أوغندا	9731
فرنسا	9682
تايلندا	8648
أرجنتين	8351
مصر	8196
كولومبيا	7910
إكوادور	7536
باكستان	6379
فيتنام	5691
جنوب افريقيا	5690
Σ (%)[c]	75

البلد	المكسرات، الاجمالي
الصين	1625
الولايات المتحدة الأمريكية	1305
الهند	1092
تركيا	1000
فيتنام	950
نيجيريا	727
ايران	507
ايطاليا	328
البرازيل	271
اسبانيا	268
إندونيسيا	264
Σ (%)[c]	75

البلد	الأعناب
يطاليا	8326
فرنسا	6693
اسبانيا	6402
الصين	6375
الولايات المتحدة الأمريكية	6094
تركيا	4000
ايران	2964
الأرجنتين	2881
تشيلي	2250
اليابان	2098
أستراليا	1981
جنوب افريقيا	1550
Σ (%)[c]	75

الجدول 2.18: يتبع

البلد	الزبيب	البلد	التين	البلد	التفاح
تركيا	376	مصر	1170	الصين	26,066
الولايات المتحدة الأمريكية	320	ايران	997	الولايات المتحدة الأمريكية	4569
ايران	146	السعودية	970	ايران	2662
اليونان	77	باكستان	507	بولندا	2305
تشيلي	64	الجزائر	491	ايطاليا	2113
جنوب افريقيا	40	السودان	328	تركيا	2002
أوزبكستان	39	عمان	259	الهند	1739
استراليا	30	ليبيا	181	فرنسا	1705
أرجنتين	17	الصين	125	روسيا	1617
سوريا	12	تونس	125	تشيلي	1350
$\Sigma (\%)^c$	94	$\Sigma (\%)^c$	77	الأرجنتين	1272
				ألمانيا	948
				$\Sigma (\%)^c$	76

البلد	الأجاص	البلد	الدراق + الخوخ الأملس	البلد	الخوخ+الشوك الأسود
الصين	11,988	الصين	7510	الصين	4535
ايطاليا	907	ايطاليا	1665	رومانيا	599
الولايات المتحدة الأمريكية	758	اسبانيا	1256	صربيا	556
اسبانيا	590	الولايات المتحدة الأمريكية	916	الولايات المتحدة الأمريكية	412
أرجنتين	510	اليونان	864	تشيلي	255
كوريا	431	تركيا	553	فرنسا	230
اليابان	319	ايران	456	تركيا	214
تركيا	318	فرنسا	401	ايطاليا	180
جنوب افريقيا	316	مصر	360	اسبانيا	160
هولندا	222	تشيلي	315	ايرن	146
$\Sigma (\%)^c$	84	$\Sigma (\%)^c$	83	$\Sigma (\%)^c$	83

البلد	البرتقال	البلد	اليوسفي	البلد	الليمون والليمون الحامض
البرازيل	18,059	الصين	13,240	المكسيك	1866
الولايات المتحدة الأمريكية	9000	اسبانيا	2000	الهند	1618
المكسيك	3980	البرازيل	1233	أرجنتين	1393
الهند	3469	اليابان	842	البرازيل	1031
اسبانيا	3211	تركيا	791	الولايات المتحدة الأمريكية	942
الصين	2765	ايران	702	اسبانيا	868
ايطاليا	2356	تايلندا	670	الصين	783
ايران	2253	مصر	665	تركيا	710
اندونيسيا	2214	أرجنتين	660	ايران	615
مصر	1789	باكستان	639	ايطاليا	583
$\Sigma (\%)^c$	76	$\Sigma (\%)^c$	84	$\Sigma (\%)^c$	80

الجدول 2.18: يتبع

البلد	الجريب فروت
الولايات المتحدة الأمريكية	1118
الصين	505
جنوب افريقيا	415
المكسيك	380
سوريا	282
اسرائيل	266
أرجنتين	191
تركيا	180
كوبا	170
الهند	154
Σ (%)[c]	80

البلد	المشمش
تركيا	460
ايران	276
أوزبكستان	236
ايطاليا	222
باكستان	190
فرنسا	180
الجزائر	167
اسبانيا	141
المغرب	129
اليابان	120
سوريا	101
الصين	85
جنوب افريقيا	84
اليونان	73
مصر	73
Σ (%)[c]	83

البلد	الأفوكادو
المكسيك	1137
الولايات المتحدة الأمريكية	247
اندونيسيا	228
كولومبيا	186
البرازيل	169
تشيلي	163
دومينيكاني	114
البيرو	103
الصين	90
اثيوبيا	83
Σ (%)[c]	76

البلد	الجوافة والمانغا
الهند	11,140
الصين	3550
باكستان	2243
المكسيك	2050
تايلندا	1800
اندونيسيا	1413
البرازيل	1348
فيليبين	937
نجيريا	732
مصر	380
Σ (%)[c]	84

البلد	الأناناس
تايلندا	2705
البرازيل	2487
فيليبين	1834
الصين	1400
الهند	1229
كوستاريكا	1200
اندونيسيا	925
نجيريا	895
المكسيك	628
كينيا	600
Σ (%)[c]	76

البلد	الموز
الهند	11,710
البرازيل	7088
الصين	7053
فيليبين	6795
إكوادور	6118
اندونيسيا	5178
كوستا ريكا	2353
المكسيك	2197
تايلندا	1865
كولومبيا	1765
بورندي	1539
Σ (%)[c]	76

البلد	البابايا
البرازيل	1574
المكسيك	806
الهند	783
نجيريا	759
اندونيسيا	549
اثيوبيا	259
كونغو	218
البيرو	171
فيليبين	157
فنزويلا	151
Σ (%)[c]	82

البلد	الفريز
الولايات المتحدة الأمريكية	1259
اسبانيا	334
روسيا	235
تركيا	211
كوريا	205
بولندا	194
المكسيك	192
اليابان	191
ألمانيا	173
ايطاليا	131
Σ (%)[c]	77

الجدول 2.18: يتبع

البلد	التوت البري وأنواع التوت الأخرى
ايران	212
روسيا	184
فيتنام	106
الولايات المتحدة الأمريكية	99
صربيا	80
تركيا	55
بولندا	53
الصين	40
أوكرانيا	19
أرمينيا	12
المملكة المتحدة	10
Σ (%)[c]	75

البلد	الكشمش
روسيا	435
بولندا	195
المملكة المتحدة	21
النمسا	19
أوكرانيا	16
تشيكي	12
ألمانيا	11
دنمارك	10
نيوزلندا	8
لتوانيا	6
Σ (%)[c]	96

البلد	اللوز
الولايات المتحدة الأمريكية	716
اسبانيا	220
سوريا	120
ايطاليا	113
ايران	109
المغرب	83
الجزائر	54
تونس	50
اليونان	47
تركيا	43
Σ (%)[c]	88

البلد	الفستق الحلبي
ايران	230
الولايات المتحدة الأمريكية	122
تركيا	110
سوريا	60
الصين	36
اليونان	9
ايطاليا	3
تونس	1
باكستان	1
Σ (%)[c]	100

البلد	البندق
تركيا	661
ايطاليا	142
الولايات المتحدة الأمريكية	41
اسبانيا	25
أذربيجان	25
ايران	18
جورجيا	17
الصين	14
فرنسا	6
بولندا	3
	99

البلد	الكستناء
الصين	850
كوريا	76
تركيا	54
ايطاليا	52
بوليفيا	41
البرتغال	29
اليابان	23
اليونان	21
فرنسا	10
اسبانيا	10
Σ (%)[c]	99

البلد	**الكاجو**
فيتنام	942
نيجيريا	636
الهند	573
البرازيل	236
اندونيسيا	122
فيليبين	113
ساحل العاج	94
تنـــزانيا	90
غينيا بيساو	85
موزامبيق	68
Σ (%)[c]	95

البلد	**الجوز**
الصين	499
الولايات المتحدة الأمريكية	308
ايران	150
تركيا	130
المكسيك	80
أوكرانيا	60
رومانيا	38
فرنسا	36
الهند	36
مصر	32
Σ (%)[c]	80

[a] بدون البطيخ والمكسرات.

[b] تشمل التانجرين، اليوسفي والستاسوماس (يوسفي ساتزوما) tangerines, clementines and satsumas .

[c] الانتاج العالمي = 100%.

وإلى جانب الحموض الأمينية المعهودة التـــي تدخل في بنية البروتينات، توجد في الفاكهة الحموض الأمينية اللابروتينية، وتوجد في أنسجة النبات الأخرى. ومن الأمثلة عليها 2-(ميتيلين سايكلوبروبيل)-غليسين السام (I) في فواكه الليثية والهيبوغليسين A السام (II) في الآكي (جامايكا)، وحمض 1-أمينو سايكلوبروبان-1-كربوكسيلك (X) في التفاح والكمثرى ومفروق-4-مثيل برولين (XXII) و4-هدروكسي متيل برولين (XXIII-XXV) و4-متيلين برولين (XXVI) في التفاح، وفي الزعرور اليابانـــي (أكي دنيا) (اللقواط)، وحمض 4,3-ثنائي هيدروكسي غلوتاميك (XXXV) في الكشمش الأحمر، و4-متيلين غلوتامين (XXXII) في فستق العبيد، و3-أمينو-3-كربوكسي بيروليدين (LIV) في الكاجو. ستناقش الحموض الأمينية اللابروتينية بالتفصيل في (الفقرة 2.1.2.1.17). توافق الأرقام الرومانية المعطاة بين قوسين، (الجدولين 5.17 و6.17).

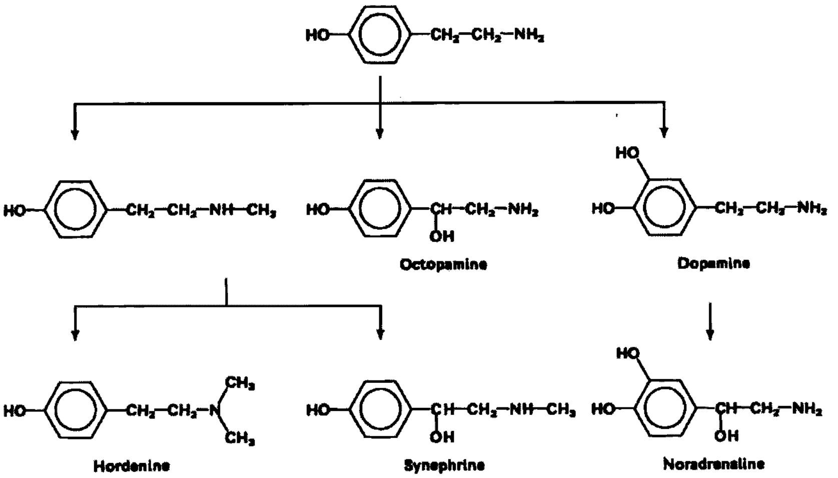
3.1.2.1.18 الأمينات Amines

يصادف عدد من الأمينات الالفاتية والعطرية في مختلف الفواكه والخضراوات (الجدول 6.18 و7.18 والفقرة 1.2.4.1.18)، وهي تتشكل جزئياً من الحموض الأمينية بنـــزع الكربوكسيل من الحمض الأمينـــي، كما في التفاح، أو بالأمْيَنَة (قارن التفاعل 1.18)، أو بنقل الأمين في الألدهيدات (قارن التفاعل 2.18).

$$R{-}CHO \xrightarrow[2\,[H]]{NH_3} R{-}CH_2{-}NH_2 \quad (1.18)$$

$$R{-}CHO + R^1{-}\underset{NH_2}{\underset{|}{C}H}{-}COOH \longrightarrow R{-}CH_2{-}NH_2 + R^1{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}COOH \quad (2.18)$$

تشتق بعض الأمينات من التايرامين (مثلاً الهوردينين، والساينفرين، والأوكتوبامين، والدوبامين، والنورأدرينالين، قارن المعادلة 3.18) وأُخَر من التربتوفان (سيروتونين والتربتامين، والميلاتونين، قارن المعادلة 4.18). يمكن أن يؤثر وجود هذه الأمينات الفعالة بيولوجياً في الفواكه والخضار (الجدول 7.18) في تراكيزها في مصل الإنسان.



(3.18)

الجدول 3.18: التركيب الوسطي الكيميائي للفواكه (كنسبة % من الجزء الصالح للأكل)

الفاكهة	المادة الجافة	السكر الكلي	الحموضة القابلة للمعايرة	الألياف الغذائية	البكتين[b]	الرماد	pH
التفاح	16.0	11.1	0.6	2.1	0.6	0.3	3.3
الأجاص	17.5	12.4	0.2	3.1	0.5	0.4	3.9
المشمش	14.7	8.5	1.4	1.6	1.0	0.6	3.7
الكرز الحامض	14.7	9.9	1.8	1.0	0.3	0.5	3.4
الكرز الحلو	17.2	13.3	1.0	1.3	0.3	0.6	4.0
الدراق	12.9	8.5	0.6	1.9	0.5	0.5	3.7
الخوخ	16.3	10.2	1.5 (Å)c	1.6	0.9	0.5	3.3
التوت الأسود	15.3	6.2	1.7	3.2	0.5	0.5	3.4
الفريز	10.2	5.7	1.1	1.6	0.5	0.5	
الكشمش الأحمر	15.3	4.8	2.3 (C)[c]	3.5	0.9	0.6	3.0
الكشمش الأسود	18.7	6.3	2.6 (C)[c]	6.8	1.7	0.8	3.3
توت االعليق	15.5	4.5	2.1 (C)[c]	4.7	0.4	0.5	3.4
العنب	18.9	15.2	0.9 (W)[c]	1.5	0.3	0.5	3.3
البرتقال	14.3	8.3	1.1	1.6		0.5	3.3
الجريب فروت	11.4	7.4	1.5	1.6		0.4	3.3
الليمون	9.8	3.2	4.9			0.5	2.5
الأناناس	15.4	12.3	0.7	1.0		0.4	3.4
الموز	26.4	20.0	0.6(Å)[c]	1.8	0.9	0.8	4.7
Cherimoya	25.9	13	0.2			0.9	
التمر	80	65.1	1.3	8.7		1.8	
التين	20	13	0.4	2.0	0.6	0.7	
الجوافة	17	5.8	0.9	5.2	0.7	0.7	
المانغو	19	12.5	0.3	1.7	0.5	0.5	
البابايا	11	7.1	0.1	1.7	0.6	0.6	

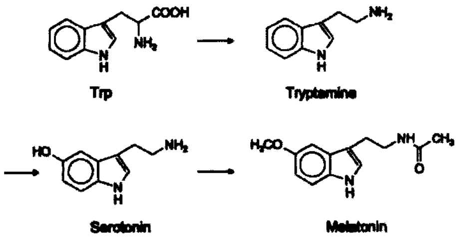
[a] مجموع : حمض السيتريك+ حمض الماليك + حمض الطرطر

[b] عبر عن النتائج كبكتات الكلسيوم

[c] حسبت كحمض الماليك(M) وسيتريك (C) وحمض الطرطر (T).

الجدول 4.18 التركيب التقريبـــي للفواكه ذات القشرة من المكسرات (كنسبة % من الجزء الصالح للأكل)

الفاكهة	رطوبة	مركبات-N (N × 5.3)	شحميات	السكريات المتاحة	رماد	ألياف غذائية
كاجو	4.0	16	42.2	30.5	2.9	2.9
فستق العبيد	5.0	25.3	47.5	7.5	2.2	11.7
بندق	5.2	12.0	66.0	10.5	2.5	8.2
فستق حلبي	5.9	17.6	53.5	11.6	2.7	10.6
لوز	5.7	20.5	56.0	5.4	2.7	13.5
جوز	4.4	15.0	64.4	10.6	2.0	6.1



(4.18)

الجدول 5.18 الحموض الأمينية الحرة في الفواكه (% من اجمالي الحموض الأمينية الحرة)

الفاكهة	Asp	Asn	Glu	Gln	Ser	Thr	Pro	Ala	Abu[b]	His	Arg	Pip[c]
عصير التفاح	21	17	15		10	3	2	7	5			
عصير الأجاص	10	9	10		11	2	14	9	3			
العنب	3		13			6	31	9	6		27	
كشمش أسود		7	17	24	5		8	17	12			
البرتقال[a]	115-7	188-20	93-6	63-3	.37-4		79-8	26-3	73-4		23-0	
الجريب فروت[a]	99-34		90-8		310	10		27-4		76	45-20	
الليمون[a]	60-19		35-6		28-12			31-1	20-4		106-25	
الموز	10-5	15		15-10					10-5	15-10		10-5

[a] القيم بالملغ/100مل عصير.
[b] γ-أمينو حمض البوتيريك.
[c] حَمْض الباي بيكولينيك.

الجدول 6.18 الأمينات في الفواكه.

الفاكهة	الأمينات
التفاح	Methylamine, ethylamine, propylamine, butylamine, hexylamine, octylamine, dimethylamine, spermine, spermidine
الخوخ	Dopamine
البرتقال	Feruloylputrescine, methyltyramine, synephrine
الجريب فروت	Feruloylputrescine
الليمون	Tyramine, synephrine, octopamine
الأناناس	Tyramine, serotonin
الأفوكادو	Tyramine, dopamine
الموز	Methylamine, ethylamine, isobutylamine, isoamylamine, dimethylamine, putrescine, spermidine, ethanolamine, propanolamine, histamine, 2-phenylethylamine, tyramine, dopamine, noradrenaline, serotonin

الجدول 7.18 تركيز التربتامين والسيروتونين والميلاتونين في الفواكه والخضار[a]

نوع الفاكهة/الخضار	سيروتونين (ملغ/كغ)	تربتامين (ملغ/كغ)	ميلاتونين (ن غ/كغ)
الموز	11.7	0.03	466
الكيوي	6.2	4.2	
الأناناس	29.0	1.4	
الكرز			15-2
الجوز	278.9		
الخيار			86
البندورة		2.9	506-112

[a] المرجع: الوزن الطازج

2.2.1.18 السكريات Carbohydrates

1.2.2.1.18 أحادي السكاريد Monosaccharides

هناك إلى جانب الغلوكوز والفركتوز اللذين تتباين النسبة بينهما بشدة من فاكهة إلى أخرى (الجدول 8.18) سكريدات أحادية أخرى لكن بمقادير جد زهيدة. مثلاً يوجد الأرابينوز والكزيلوس في عدة أنواع من الفاكهة. ويعد الأفوكادو حالة استثنائية نظراً لاحتوائه عدداً من السكاكر العالية بنسب تصل إلى 0.2-5% من الوزن الطازج (D-مانوهبتولوز، D-تالوهبتولوز، وD-غليسرو-D-غالاكتوهبتوز، وD-غليسرو-D-مانواوكتولوز وDغليسرو-L-غالاكتو اوكتولوز وD-إريثرو و-L-غلوكونونولوز وD-إرثرو-L-غلاكتو نونولوز). يوجد الهبتولوز بكميات ضئيلة في أنسجة التفاح والدراق والفريز وكذلك في قشور الجريب فروت، والدراق والعنب.

الجدول 8.18: محتوى السكر في مختلف الفواكه (% من الجزء الصالح للأكل)

الفاكهة	الغلوكوز	الفركتوز	السكروز
التفاح	1.8	5.7	2.4
الكمثرى	1.8	6.7	1.8
المشمش	1.9	0.9	5.1
الكرز	6.9	6.1	0.2
الدراق	1.0	1.2	5.7
الخوخ	3.5	2.0	3.4
التوت الأسود	3.2	2.9	0.2
الفريز	2.2	2.3	1.3
الكشمش الأحمر	2.0	2.5	0.3
الكشمش الأسود	2.4	3.1	0.7
التوت البري	1.8	2.1	1.0
العنب	7.2	7.4	0.4
البرتقال	2.4	2.4	3.4
الجريب فروت	2.0	2.1	2.9
الليمون	1.4	1.4	0.4
الأناناس	2.3	2.4	7.9
الموز	3.5	3.4	10.3
التمر	25.0	24.9	13.8
التين	5.5	4.0	0.0

2.2.2.1.18 قليلات السكاريد Oligosaccharides

يعد السكروز قليل السكريد الغالب، وليس لثنائي السكاريدات الأخرى أهمية كمية تذكر. يوجد المالتوز بكميات ضئيلة في العنب والموز والجوافة. وقد جرى التعرف على كل من الميليبيوز والرافينوز والستاركيوز في العنب، وكُشف عن 6-كستوز في الموز الناضج.

توجد قليلة السكاريد الأخرى لكن بمقادير جد زهيدة. ويمكن أن تتباين نسبة السكر المرجع إلى السكروز بدرجة كبيرة (الجدول 8.18)، فبعض الفواكه لا تحتوي السكروز (مثلاً الكرز والعنب والتين)، بينما يحتوي بعضها الآخر السكروز بنسب تزيد على السكر المرجع (المشمش والدراق والأناناس).

3.2.2.1.18 سكريات كحولية Sugar Alcohols

يصادف D-سوربيتول في الفواكه من العائلة الوردية Rosaceae (فاكهة التفاحيات وفاكهة النوى)، فمثلاً يبلغ تركيزه 300-800ملغ/100مل في عصير التفاح. ونظراً لخلو الفواكه مثل التوت والحمضيات والأناناس والموز من السوربيتول، لذلك يعد الكشف عنه ذا أهمية تحليلية في تقويم النبيذ ومنتجات الفاكهة الأخرى. يوجد الميزو-اينوزيتول كذلك في الفاكهة، ففي عصير البرتقال يتراوح تركيزه بين 130-170ملغ/100مل.

4.2.2.1.18 عديد السكاريد Polysaccharides

تحتوي الفواكه جميعاً السيلولوز والهيميسلولوز (البنتوزات) والبكتين. وحدات البنية في عديد السكريد هذه هي الغلوكوز والغالاكتوز والمانوز والأرابينوز والكزايلوز والرامنوز والفركتوز وحمض الغالاكتورونيك وحمض الغلوكورونيك. يؤثر النضج بوجه خاص في جزء البكتين في الفاكهة، ويرافق تناقص البكتين غير الذواب ازدياد في جزء البكتين الذواب، وإن البكتين الكلي قد يتعرض للنقصان. يوجد النشاء بشكل رئيسي في الفواكه غير الناضجة، ويتناقص محتواه إلى مقدار جد زهيد مع تقدم النضج. ومما يستثنى الموز الذي قد يصل محتواه من النشاء إلى 3% أو يزيد حتى في الموز الناضج، وكذلك الحال مع ثمار المكسرات مثل الكاجو والجوز البرازيلي.

3.2.1.18 الشحميات Lipids

على العموم يكون محتوى الفواكه من الشحميات منخفضاً، 0.1-0.5% من الوزن الطازج، ما عدا بذور الفواكه والجوز بأنواعه، فهي تحتوي مستويات أعلى من الشحوم (الجدول 4.18)، كذلك فإن الأنسجة في فاكهة الأفوكادو تكون غنية بالشحوم، ويتكون جزء الشحوم في الفاكهة من ثلاثي أسيل غليسرول والشحوم السكرية والفسفورية وأشباه الكاروتين وأشباه ثلاثي التربين (التري تربين) والشمع.

الجدول 9.18 الشحميات في أنسجة التفاح (% من الشحوم الكلية).

Triacylglycerols	5	Sterols	15
Glycolipids	17	Sterol esters	2
Phospholipids	47	Sulfolipids	1
		Others	15

1.3.2.1.18 شحميات أنسجة في الفاكهة (عدا أشباه الكاروتين وأشباه ثلاثي تربين)
Fruit Flesh Lipids (Other than Carotenoids and Triterpenoids)

يعرض (الجدول 9.18) أجزاء الشحوم في أنسجة التفاح، ويتبين أن الشحوم الفسفورية هي السائدة، إذ تبلغ نسبتها 50% من الشحميات والحموض الدسمة الأكثر شيوعاً هي حمض البالمتيك وكذلك حمض الأوليك وحمض اللينوليك (الجدول 10.18).

2.3.2.1.18 أشباه الكاروتين Carotenoids

تنتشر أشباه الكاروتينات بشكل واسع في الفواكه، ويعد وجودها في بعض الأنواع من الفواكه، مثل الحمضيات والدراق والبطيخ، العامل الأهم في تحديد اللون. يلخص (الجدول 11.18) أهم أشباه الكاروتين التي تصادف في الفاكهة، بينما يعطي (الجدول 12.18) تركيب أشباه الكاروتين في بعض أنواع الفاكهة.

الجدول 10.18 تركيب الشحميات من الحموض الدسمة في أنسجة بعض الفواكه (% من الحموض الدسمة الكلية)

الحمض الدسم	الأفوكادو	التفاح	الموز
12:0	+ [a]	0.6	+
14:0	+	0.6	0.6
16:0	15	30	58
16:1	4	0.5	8.3
18:0	+	6.4	2.5
18:1	69	18.5	15
18:2	11	42.5	10.6
18:3	+	1	3.6

[a] آثار

الجدول 11.18 أشباه الكاروتين الموجودة في الفاكهة (تشير الأرقام الرومانية إلى بنيتها المبينة في 4.8.3).

الرقم	شبيه الكاروتين
1	Phytoene (I)
2	Phytofluene (II)
3	ζ-Carotene (III)
4	Lycopene (IV)
5	α-Carotene (VI)
6	β-Carotene (VII)
7	β-Zeacarotene (Va)
8	Lycoxanthin (16-hydroxylycopene)
9	α-Cryptoxanthin (3-hydroxy-α-carotene)
10	β-Cryptoxanthin (3-hydroxy-β-carotene)
11	β-Carotene-5,6-epoxide
12	Mutatochrome (β-carotene-5,8-epoxide)
13	Lutein (IX)
14	Zeaxanthin (VIII)
15	Cryptoflavin (α-cryptoxanthin-5,8-epoxide)
16	β-Carotene-5,6,5′,6′-diepoxide
17	Antheraxanthin (zeaxanthin-5,6-epoxide)
18	Lutein-5,6-epoxide
19	Mutatoxanthin (XVI)
20	Lutein-5,8-epoxide
21	Cryptoxanthin-5,8,5′,8′-diepoxide
22	Violaxanthin (XIII)
23	Luteoxanthin (XIV)
24	Auroxanthin(zeaxanthin-5,8,5′,8′-diepoxide)
25	Neoxanthin (XX)
26	Capsanthin (X)

يمكن قسمة الفواكه إلى أصناف متعددة على حسب محتواها من أشباه الكاروتين ونمط توزعها فيها.

- الفواكه ذات المحتوى المنخفض من أشباه الكاروتين (أغلب وجودها في صانعات اليخضور) مثلاً β-كاروتين واللوتين والفايولاكزانثين والنيوكزانثين (مثلاً في الأناناس والموز والتين والعنب).
- فواكه ذات محتوى عال نسبياً من الليكوبين والفيتوين والفيتوفلوين وζ-كاروتين والنيوروسبورين، مثلاً الدراق.
- فواكه ذات محتوى عال نسبياً من β-كاروتين والكربتوكزانثين والزيكسانثين. ويتضمن هذا الصنف البرتقال والكمثرى والدراق والبطيخ.
- فواكه ذات محتوى عال من الايبوكسيد، مثلاً البرتقال والكمثرى.
- فواكه تحتوي أشباه كاروتين غير اعتيادية، البرتقال مثلاً.

يعد الطراز البنيوي لأشباه الكاروتين التـــي يمكن أن تحلل بسهولة بـــ HPLC هاماً في تمييز منتجات الفاكهة.

الجدول 12.18 طرز أشباه الكاروتين في مختلف الفواكه.

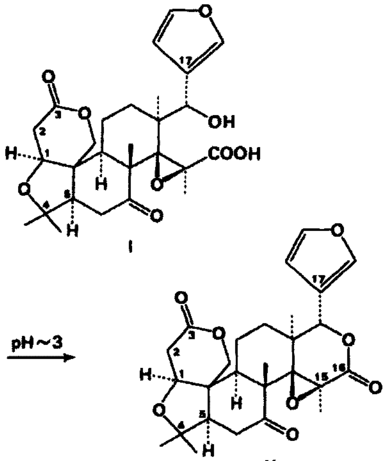
الفاكهة	محتوى أشباه الكاروتين[a]	المركبات[b]
أناناس		6, 13
برتقال	24	1, 2, 3, 4, 6, 10, 11, 12, 15, 17, 20, 21, 22, 23, 24
موز		6, 13
كمثرى	1.3-0.3	2, 3, 6, 7, 8, 11, 12, 13, 14, 16, 18, 20, 24, 25
تين	8.5	1, 2, 5, 6, 13, 14, 22, 23, 25
جوافة		5, 6
دراق	27	1, 2, 3, 5, 6, 9, 10, 13, 14, 17, 18, 19, 22, 23, 24
خوخ		1, 2, 3, 5, 6, 9, 10, 12, 14, 15, 17, 18, 19, 20, 22, 23, 25
عنب	1.8	1, 2, 4, 5, 13, 14, 22, 23
شمام	30-20	1, 2, 3, 5, 6, 13, 14, 22, 23

[a] ملغ/كغ من الوزن الطازج

[b] تشير الأرقام إلى الأرقام العربية في الجدول 11.18

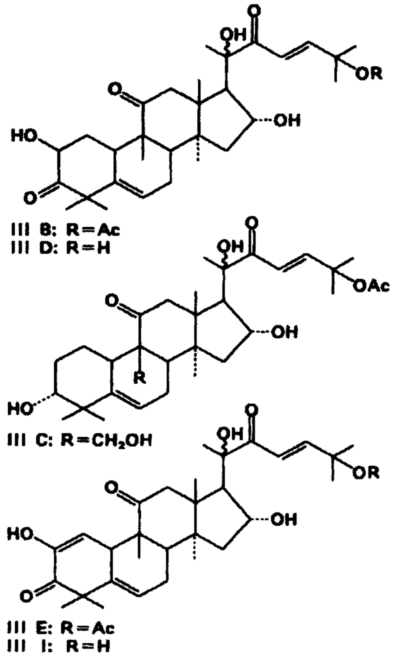
3.3.2.1.18 أشباه التري تربين Triterpenoids

يحتوي هذا الجزء المركبات المرة شبيه الليمونين والكيوكوربتاسين وهي تحظى باهتمام خاص. توجد أشباه الليمونين في أنسجة فاكهة سَذابيات Rutaceae وبذورها. مثلاً يوجد الليمونين (II) في بذور البرتقال والجريب فروت وعصيرها وأنسجتها. يتناقص محتوى الليمونين مع درجة نضج الفاكهة في البرتقال، لكنه يبقى ثابتاً في الجريب فروت. ويعد ظهور المذاق المر في عصير البرتقال عند تسخينه من المشاكل التقنية القائمة. ويوجد أحادي لاكتون الليمونين (I)، وهو مركب ليس مر المذاق، وثابت في مجال pH الباهاء المعتدل، في قشرة البرتقال وغلافها الداخلي. وتنتقل هذه المادة إلى عصير البرتقال أثناء تحضيره، حيث تنقلب، بسبب pH الباهاء الأدنـــى، إلى ثنائي لاكتون مر المذاق هو الليمونين (II)، قارن المعادلة (5.18).



(5.18)

ويعرف كثير من ثمار القرعيات المرة وغير المرة، وتحتوي الأشكال المرة الكيوكوربيتاسين (III) في الفاكهة والبذور. مثلاً يحتوي البطيخ الأحمر IIIE بالشكل الغليكوزيدي بينما يحتوي الخيار IIIC واليقطين الرومي IIIB وD وE وI (قارن المعادلة (6.18).



(6.18)

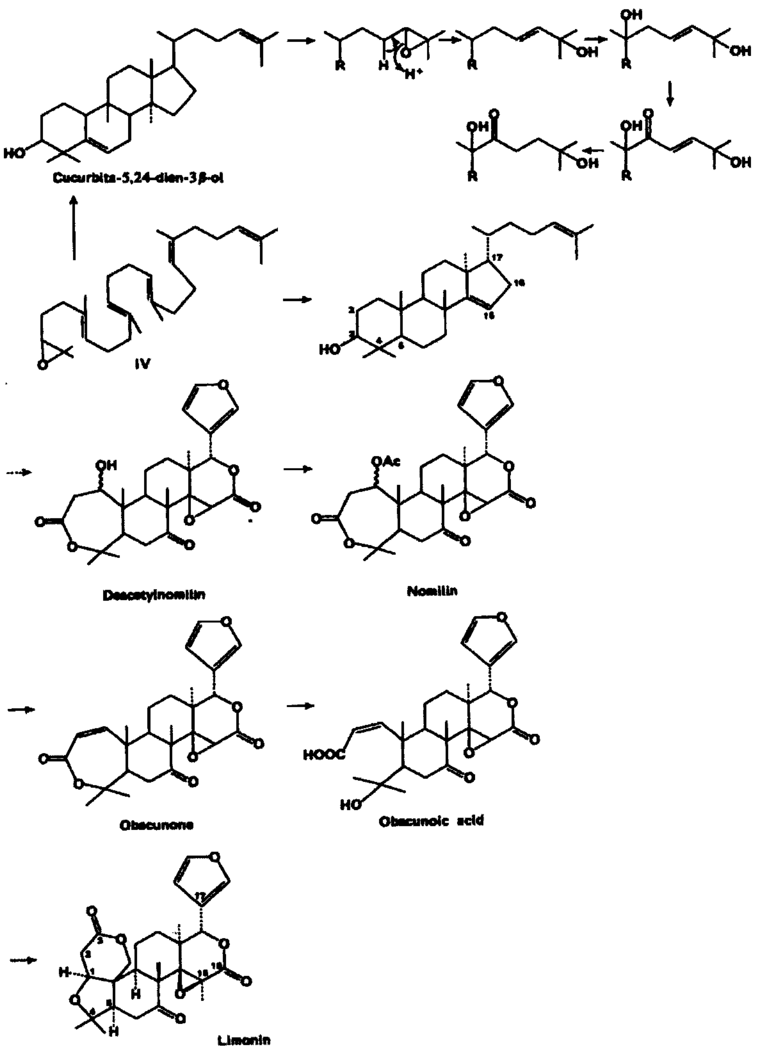
يعد المركب سكوالين -2-3-أوكسيد (IV) الطليعة الشائعة في التخليق البيولوجي لشبيهات الليمونين. ويعتقد، اعتماداً على بعض المركبات الوسيطة التـــي تعرف عليها، أن مسار التخليق البيولوجي هو، على الأرجح، كما يوضحه التفاعل 7.18.

4.3.2.1.18 شمع الفاكهة Fruit Waxes

تُغطى قشرة الفاكهة غالباً بطبقة من الشمع. ويحتوي هذا النوع من الشمع، إلى جانب استرات الحموض الدسمة الأعلى، مع الكحولات الأعلى، هيدروكربونات وحموضاً دسمة حرة وكحولات حرة وكيتونات وألدهيدات. ويتكون جزء الاستر في العنب والتفاح بشكل رئيسي من كحولات ذات 24 و26 و28 كربون لكنها تختلف مع طرز حموضها الدسمة. ويحتوي التفاح على الأغلب الحموض الدسمة 18:1 و18:2 و16:0 و18:0، بينما يحتوي العنب الحموض الدسمة 20:0 و18:0 و22:0 و24:0.

4.2.1.18 الحموض العضوية Organic Acids

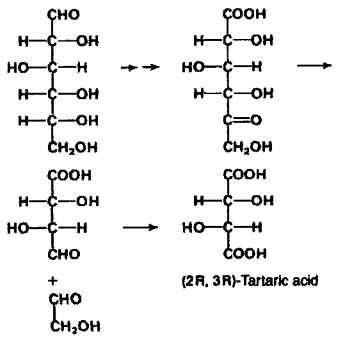
إن الحمضين العضويين الرئيسيين في الفاكهة هما حمض L-الماليك والسيتريك، (الجدول 13.18). ويسود حمض الماليك في التفاحيات وذات النوى، بينما يوجد حمض السيتريك في الحمضيات وثمار التوت والفاكهة الاستوائية (2R:3R). أما حمض الطرطريك فلا يوجد إلا في العنب. وكثير من الحموض الأخرى، بما فيها حموض حلقة حمض السيتريك، لا توجد إلا بمقادير ضئيلة. ومن أمثلتها: حمض مفروق الأكونيتيك وحمض السكسينيك وحمض البيروفيك وحمض الستراماليك وحمض الفيوماريك، وحمض الغليسيريك، وحمض الغليكوليك وحمض الغليكوكزيلك وحمض الآيزوستريك وحمض اللاكتك وحمض الأوكزالستيك وحمض الأكزاليك وحمض 2-أوكزغلوتاريك، وتعد نسبة حمض السيتريك إلى حمض الآيزوسيتريك في عصير الفاكهة مؤشراً على حدوث التخفيف بمحلول مائي من حمض السيتريك.



(7.18)

ثمة عدة حموض فينولية هامة ستعالج في الفقرة 1.5.2.1.18، هي حمض الكينيك والكافيئيك والكلوروجينك والشيكميك. كذلك يصادف حمض الغالاكتورونيك والغلوكورونيك.

يبدأ التخليق البيولوجي لحمض الطرطر في الكرمة من الغلوكوز أو الفركتوز، ويحتمل أنه يمضي قدماً عبر حمض 5-أوكسوغلوكونيك أو حمض الأسكوربيك بالتناوب:

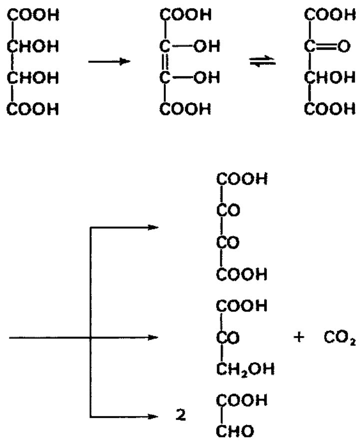


(8.18)

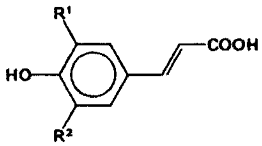
الجدول 13.18: الحموض العضوية الموجودة في مختلف الفواكه (ميللي مكافئ/100غ من الفاكهة الطازجة).

الفاكهة	الحمض الرئيسي	الحموض الأخرى
تفاح	ماليك19-3	الكينيك (في الفاكهة غير الناضجة)
كمثرى	ماليك2-1	سيتريك
مشمش	ماليك 12	سيتريك12 ، الكينيك 2-3
كرز	ماليك 5-9	سيتريك ، الكينيك ، الشّيكيميك
دراق	ماليك 4	سيتريك 4
خوخ	ماليك 4-6	الكينيك (خاصة في الفاكهة غير الناضجة)
فريز	سيتريك 10-18	ماليك 1-3 ،الكينيك 0.1، السُّكسينيك 0.1
توت العليق	سيتريك 24	ماليك 1
كشمش أحمر	سيتريك 21-28	ماليك2-4، السُّكسينيك، الأوكساليك
كشمش أسود	سيتريك43	ماليك6
كشمش بري	سيتريك11-14	ماليك 10-13، الشّيكيميك1-2
عنب	طرطريك 1.5-2	ماليك 1.5-2
برتقال	سيتريك15	ماليك3 ، الكينيك
ليمون	سيتريك73	ماليك4 ، الكينيك
أناناس	سيتريك 6-20	ماليك 1.5-7
موز	ماليك 4	
تين	سيتريك 6	ماليك ، أسيتيك
جوافة	سيتريك10-20	ماليك

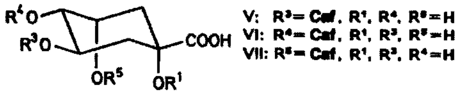
ويسبب الاستقلاب التأكسدي في الإنسان والحيوان تدرك حمض الطرطر (2R:3R) وميزو حمض الطرطر إلى حمض الغليكوزايلك وحمض هدروكسي بيروفيك على التوالي:



(9.18)



(10.18)



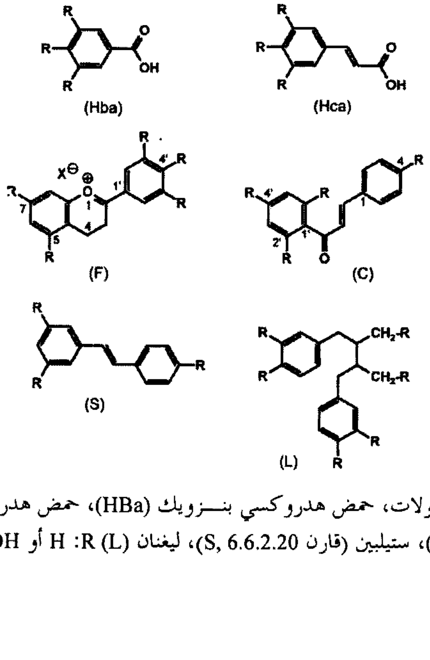
(11.18)

الجدول 14.18: نسبة حمض الستريك (C) إلى آيزو حمض الستريك (I) في عصير الفاكهة.

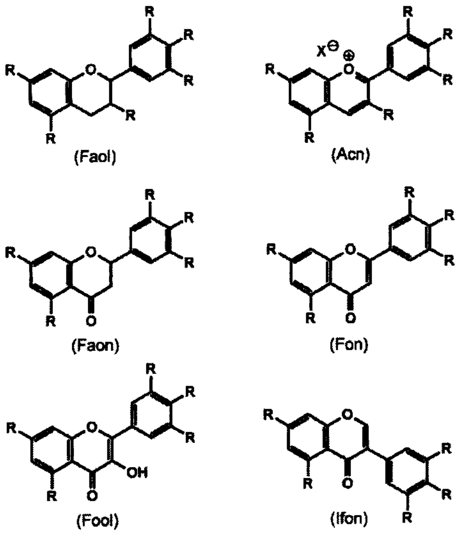
نوع العصير	C/I
برتقال	130-80
الكشمش	140-60
الجريب فروت	90-50
توت العليق	200-80
الليمون	≤250
كشمش أسود	تقريباً 0.25

5.2.1.18 المركبات الفينولية Phenolic Compounds

جرى التعرف في النباتات الصالحة للأكل على نحو بضع مئات من عديد الفينولات، التـــي تصنف بحسب عدد الحلقات الفينولية وكيفية ارتباطها، كما هو مبين في الشكل 3.18. تبدي الفلافونويدات مقداراً كبيراً من التضاعف. وبحسب (الشكل 4.18) فهي تنقسم إلى ستة أصناف فرعية. وتوجد عديد الفينولات على الأغلب بشكل غليكوزيدات وجزئياً أيضاً بشكل استرات. وتتصف بأنها مضادة تأكسد نشيطة، ويعتمد نشاطها على عدد مجموعات OH ومواضعها وعلى الـــ pH (قارن 1.2.3.7.3). وتأتـــي أهميتها كمواد مضادة تأكسد من وجهة نظر تغذوية وفيزيولوجية. وحتـــى الآن ما تزال هذه بحاجة إلى دليل لا يرقى إليه الشك بشأن تأثيرها في تحسين الصحة (الأدبيات حتـــى 2006). تسهم المركبات الفينولية في لون كثير من أنواع الفاكهة وطعمها، إلا أنها يمكن أن تتسبب أثناء التصنيع بتغير في اللون ناجم عن تشكيل معقدات معدنية، وعكر سببه تشكل معقدات البروتين (يبين الجدول 15.18 محتوى بعض الأطعمة من عديد فينولات، وهو يعتمد بقوة على النوع وشروط المناخ ودرجة النضج إلى جانب شروط أخرى. فمثلاً يرتفع مقدارها في التفاح من 1.3 غ/كغ (في النوع الجولدن) إلى 6 غ/كغ في النوع (جين رينارد) ويمكن أن يصل حتـــى 10 غ/كغ في هذا النوع.



الشكل 3.18: البنية الكيميائية لعديد الفينولات، حمض هدروكسي بنـــزويك (HBa)، حمض هدروكسي سيناميك (HCa)، فلافونويد (F)، شالكون (C)، ستيلبين (قارن S, 6.6.2.20)، ليغنان (L) R: H أو OH أو OCH_3



الشكل 4.18: البنية الكيميائية للفلافونويد، فلافونول (Faol)، أنثوسيانيدين (Acn)، فلافانون (Faon)، فلافون (Fon)، فلافونول (Fool)، آيزوفلافون (Ifon، قارن 16.2.9) H:R أو OH أو OCH3

1.5.2.1.18 حموض هدروكسي سيناميك وحموض هدروكسي كيومارين هدروكسي بنـــزويك
Hydroxycinammic Acids, Hydroxycoumarins and Hydroxybenzoic Acids

ينتشر كل من حموض β-الكوماريك (I) والفيروليك (II) والكافيك (III) والسينابك (IV) بشكل واسع في الفواكه والخضار.

وتوجد حموض هدروكسي سيناميك هذه على الأغلب بشكل مركبات متوسطة. وأكثرها شيوعاً هي استرات حموض الكافيك والكوماريك والفيروليك مع D-كوينيك بالإضافة إلى D-غلوكوز (الجدولين 16.18 و17.18)، ونظراً لامتلاك حمض الكوينيك أربع مجموعات OH، لذلك ثمة أربعة احتمالات للربط ($R^1, R^3 - R^5$ في المعادلة 11.18) حيث المتصاوغان -3 و -5 هما المفضلان. وبحسب تسمية السايكليتول وفق IUPAC فإن حموض -3 و-4 و-5-كافيويل كوينك مماثلة لحمض نيوكلوروجينك (V) وحمض كريبتو كلوروجينك (VI) وحمض كلوروجينك (VII). أما حمض آيزوكلوروجينك فهو مزيج من حموض ثنائي-O-كافيويل كونيك. وتكون المكونات الكحولية الأخرى، إلى جانب حمض الكونيك والغلوكوز، هي حموض (شيكيمك والطرطريك والماليك وميزواينوزيتول. ويكون السينابين الذي يوجد في بذور الخردل هو الأيون المقابل لغلوكوزينولات السينالبين وهو استر الكولين لحمض السينابك، وهو ذو مذاق مر بمرارة الكافئين. كذلك توجد أميدات حمض هدروكسي السيناميك في النباتات.

الجدول 15.18: محتوى الأطعمة من عديد الفينولات

المركب[a]	الطعام	المحتوى[b]
حموض هدروكسي بنــزويك (Hba)	التوت الأسود	270-80
	التوت العليق	100-60
	كشمش الأسود	130-40
	فريز	90-20
حموض هدروكسي السيناميك	التوت البري	2200-2000
	كيوي	1000-600
	كرز	1150-150
	الخوخ	1140-140
	التفاح	600-50
	الكمثرى	600-15
	الباذنجان	660-600
	الخرشوف	450
	الهندباء	500-200
	البطاطا	190-100
فلافونولات[c] (موحود)	المشمش	250-50
	الكرز	250-50
	العنب	175-30
	دراق	140-50
	التوت الأسود	130
	التفاح	120-20
أنثوسيانات (Acn- الغلوكوزيدية)	التوت الأسود	4000-1000
	الكشمش الأسود	4000-1300
	التوت البري	5000-250
	العنب الأحمر	7500-300
	الكرز	4500-350
	الراوند	2000
	الفريز	750-150
	خوخ	250-20
	الملفوف الأحمر	250
فلافانونات[c]	البرتقال (عصير)	685-215
	الجريب فروت (عصير)	650-100
	الليمون (عصير)	300-50
فلافونات[c]	البقدونس	1850-240
	الكرفس	140-20
فلافونولات[c]	التوت البري	160-30
	الكشمش الأسود	70-30
	المشمش	50-25
	التفاح	40-20
	العنب لأحمر	40-15
	كرنب (لارؤوسي)	600-300
	كرّات	225-30
	البروكلي	100-40
	الفول، الأخضر	50-10
	البندورة	15-2

[a] تشير الأرقام والاصطلاحات إلى الصيغ في الشكلين 5.18 و6.18.

[b] القيم بالملغ/كغ من الوزن الطازج أو ملغ /ل عصير.

[c] تركيز الجزء اللاسكري.

الجدول 16.18: مشتقات حمض هيدروكسي سيناميك في بعض الفواكه التفاحية وذات النوى[a].

المركب	التفاح	الأجاص	الكرز الحلو	الكرز الحامض	الخوخ	الدراق	المشمش
5-Caffeoylquinic acid	62–385[b]	64–280	11–40	50–140	15–142	43–282	37–123
4-Caffeoylquinic acid	2	–	+	+	9	–	–
3-Caffeoylquinic acid	–	–	73–628	82–536	88–771	33–142	26–132
3-p-Coumaroylquinic acid	–	–	81–450	40–226	4–40	2	2–9
3-Feruloylquinic acid	–	–	4	1	13	1	7
p-Coumaroylglucose	4	+	–	–	15	–	–
Feruloylglucose	3	–	–	–	5	–	–

[a] ملغ/كغ من الوزن الطازج.

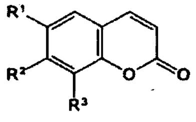
[b] نوع "بوسكوب": 400-500 ملغ/كغ.

الجدول 17.18: مشتقات حمض هيدروكسي سيناميك في التوتيات[a].

المركب	الفريز	توت العليق	التوت الأسود	الكشمش الأحمر	الكشمش الأسود	الكشمش	مستنبت التوت الأزرق
Caffeoylquinic acid	–	1	45–53	1	45–52	3	1860–2080
p-Coumaroylquinic acid	–	1	2–5	+	14–23	1	2–5
Feruloylquinic acid	–	+	2–4	2	4	1	8
Caffeoylglucose	1	3–7	3–6	2–5	19–30	5–13	+
p-Coumaroylglucose	14–17	6–14	4–11	1	10–14	7	+
Feruloylglucose	1	4–7	2–6	+	11–15	1–6	+
Caffeic acid-4-O-glucoside	–	–	–	2	2	2	3
p-Coumaric acid-O-glucoside	+	5–10	2–5	5–16	4–10	6–8	3–15
Ferulic acid-O-glucoside	–	+	–	–	3	2–7	8–10

[a] ملغ/كغ من الوزن الطازج. توجد حموض حمض هيدروكسي سيناموريل الكينيك كـــ مصاوغات-3، لكن في التوت الأزرق فتوجد كـــ مصاوغ-5.

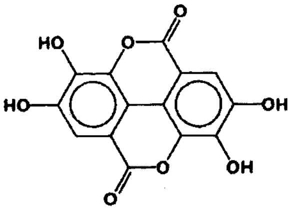
السكوبوليتين (VIII، المعادلة 12.18) بشكله المؤستر هو الهدروكسي الكومارين الوحيد (الجدول 18.18) الذي وجد بكميات ضئيلة في المشمش والخوخ.



VIII

(12.18)

وحموض هدروكسي بنـــزويك التـــي توجد في مختلف النباتات التـــي تكون على الأغلب بشكل استرات تشمل: حمض الساليسيلك (وحمض-2 هدروكسي بنـــزويك) وحمض 4-هدروكسي بنـــزويك ثنائي حمض الجنتيسيك (2-4، ثنائي هيدروكسي حمض البنـــزويك)، وحمض بروتوكاتشيويك (4,3 ثنائي هدروكسي حمض البنـــزويك)، وحمض الغاليك (5,4,3 ثلاثي هدروكسي حمض البنـــزويك) وحمض الفانيلك 3-ميتوكسي 4- هدروكسي حمض البنـــزويك)، وحمض الإللاجيك (IX المعادلة 13.18)، وهو ثنائي اللاكتون لحمض سداسي هدروكسي حمض ثنائي فينيك (الجدول 19.18). يعرض الجدول 19.18 أهم مصادر 4-هدروكسي حمض البنـــزويك وحمض بروتوكاتيشويك وحمض الغالليك، ويحوي كل من الفريز (0.5-0.2) وتوت العليق (1.2) والتوت الأسود (1.9-2.0) تراكيز أعلى من حمض الإللاجيك المرتبط والحر (غ/كغ).



(13.18) IX

الجدول 18.18: هدروكسي كومارين في الفواكه (VIII)[a].

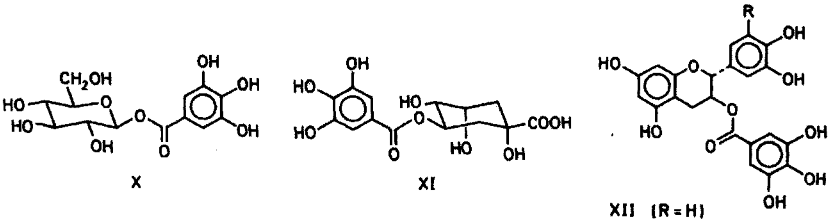
المركب	طرز الاستبدال		
	R^1	R^2	R^3
Coumarin	H	H	H
Umbelliferone	H	OH	H
Herniarin	H	OCH_3	H
Aesculetin	OH	OH	H
Scopoletin	OCH_3	OH	H
Fraxetin	OCH_3	OH	OH

[a] راجع المعادلة 12.18

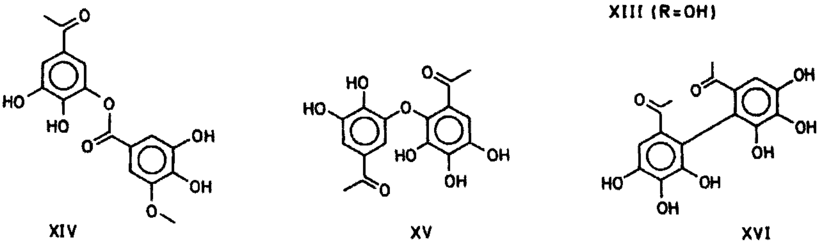
الجدول 19.18: وجود حمض هدروكسي بنـــزويك في الفواكه[a].

نمط الفاكهة	حمض-4-هدروكسي بنـــزويك	حمض بروتوكاتشوئيك	حمض الغاليك
التوت الأسود	10-16	68-189	8-67
الكشمش الأسود	0-6	10-52	30-62
توت العليق	15-27	25-37	19-38
الكشمش الأحمر	10-23	3-08	
الفريز	10-36		11-44
الكشمش الأبيض	5-19		3-38

[a] بعد الحلمهة. القيم بالملغ/كغ الوزن الطازج.



X XI



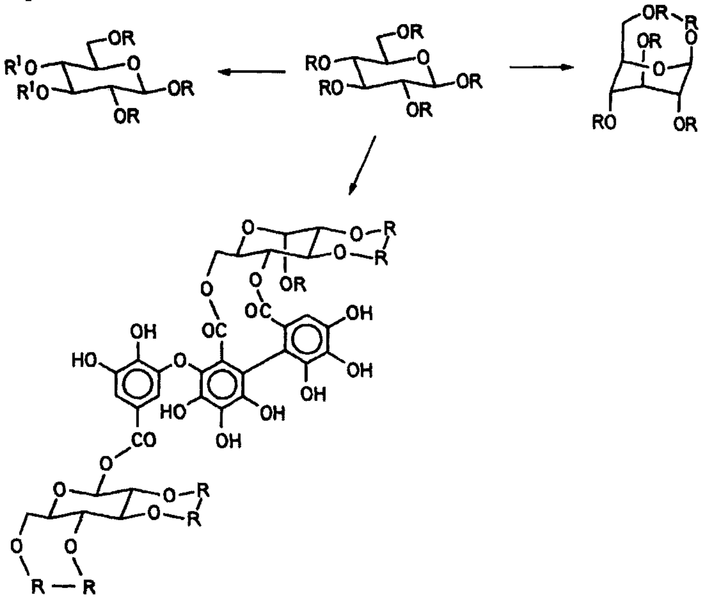
(14.18) XIV XV XVI

وإلى جانب طليعة الأنثوسيانيدين (2.5.2.1.18) تشكل استرات حمض الغالليك وسداسي هدروكسي ثنائي حمض الفينيك واحداً من الصنفين الأهم من عوامل الدبغ النباتـــي "عوامل الدبغ القابلة للحلمهة" أو التانينات. إضافة إلى الاسترات البسيطة

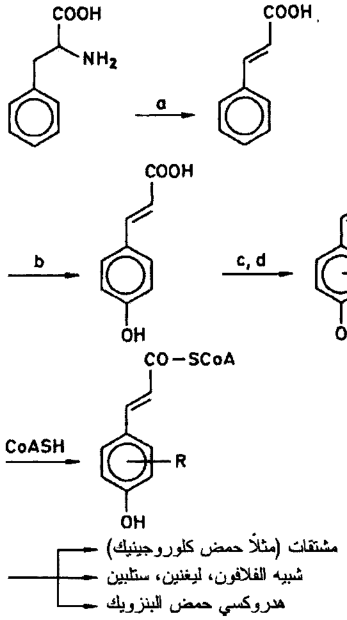
مع مختلف المكونات الهدروكسية، مثلاً β-D-غلوكوغاللين (X في المعادلة 14.18)، والثيوغاللين (XI)، والفلافان-3-أولغاللات XII وXIII، التـــي توجد في أوراق الشاي مثلاً، ثمة بولي استرات مع D-غلوكوز معقدة معروفة.

ولهذه البولي استرات (الاسترات المتعددة) أوزان جزيئية Mr 500-3000، وهي سهلة الذوبان وتسهم بخواصها القابضة في مذاق الأطعمة ذات المنشأ النباتـــي.

وإلى جانب حمض الغالّيك، تحتوي أغلب عوامل الدبغ من هذا النوع كثمالات أسيل، استرات حمض الغالّيك بين الجزيئية (XIV) وأيثراتها (XV) وسداسي هدروكسي حمض الدي فينيك (XVI) المتشكل بالتقارن التأكسدي لحمضي غالّيك. تعرض (المعادلة 15.18) بعض عديد الفينولات المشتقة من β-بنتاغاللويل-D-غلوكوز (خماسي غاللويل-D-غلوكوز).



(15.18)

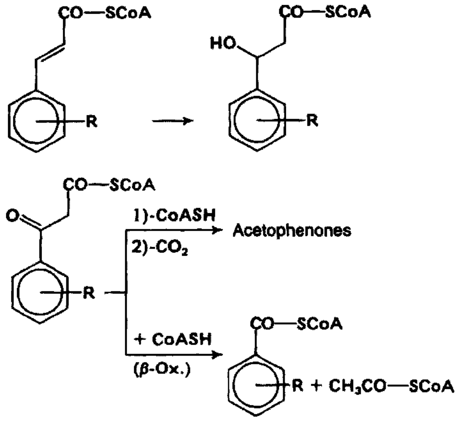


(16.18)

وقد اكتشف في مختلف أفراد العائلة الوردية: توت العليق والتوت الأسود، وتحتوي العناصر البنيوية المذكورة أعلاه.

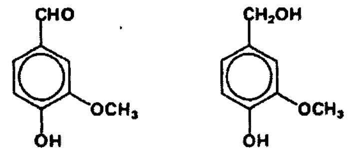
تتطور الحموض الفينولية بطريقة مختلفة أثناء نضج الفاكهة. ففي التفاح تصلُ نهايتها الأعظمية في تموز ثم تتناقص، مثلاً، من منتصف تموز إلى بداية تشرين الأول (ملغ/كغ): P-حمض الكيوماريك (460 ← 15)، وحمض الكافييك (1270 ← 85)، وحمض الفيروليك (95 ← 4). ويؤدي التخزين اللاحق في مزيد من الفقد. وبالعكس من ذلك في الفريز، مثلاً، تزداد تراكيز β حمض الكيوماريك (69 ← 175)، وحمض الكافييك (15 ← 39)، وحمض الغالليك (80 ← 121)، وحمض الفانيلك (3 ← 34)، من مطلع حزيران حتـــى النضج في مطلع تموز (ملغ/كغ). يبدأ التخليق البيولوجي (لهدوكسي حمض السياناميك بالفنيل آلانين [مسار التفاعل 16.18: a) فنيل آلانين – أمونياليار، b) حمض السيناميك-4-هدروكسي ليار؛ c) فينولاز؛ d) متيل ترانسفراز. OH:R وOCH_3 في مختلف المواضع].

يشتق هدروكسي حمض البنـــزويك من هدروكسي حمض السيناميك عبر مسار مشابه لـــ β-أكسدة الحموض الدسمة:



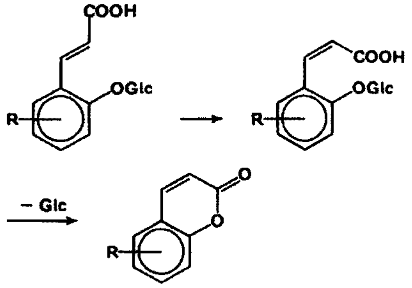
(17.18)

يعطي إرجاع مجموعة الكربوكسيل في حمض البنـــزويك الألدهيد والكحول المقابلين، مثلاً الفانللين والكحول الفانيلّي (XVII وXVIII) على التوالي في الصيغة (18.18) من 3-ميتوكسي-4-هدروكسي حمض البنـــزويك وكحول الكونيفريل من حمض الفيروليك.



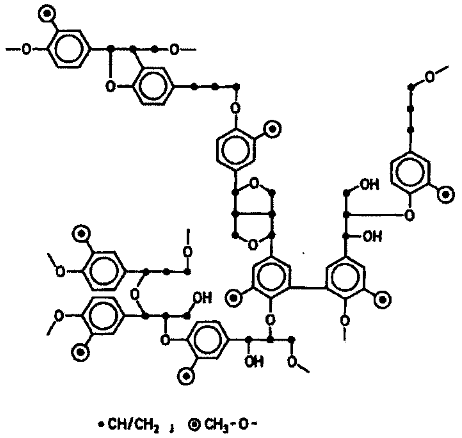
(18.18) XVII XVIII

تكون غلوكوزيدات مقرون-O-حمض الكوماريك طليعة الكومارين. ويحرر تفتت أنسجة النباتات الحموض الحرة من الغلكوزيدات. وما تلبث الحموض أن تغلق تلقائياً لتعطي الشكل الحلقي (OH:R وOCH_3 في مختلف المواضع):

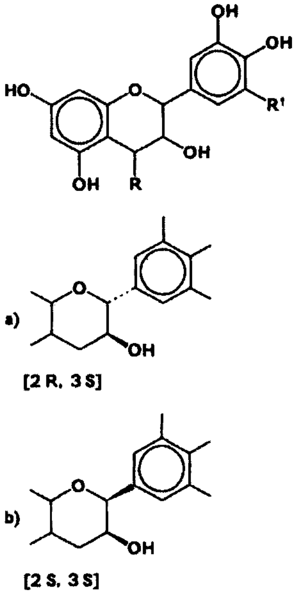


(19.18)

يتكون الليغنين بالبلمرة النازعة للهدروجين لكل من كحولات الكونيفريل والسينابيل وP-كوماريل التـــي تتحفز بإنزيم بيروكسيداز وتحتاج إلى H_2O_2. عرض في (الشكل 5.18) جزء من بنية الليغنين المتشكل ببلمرة كحول الكونيفريل. يقوي الليغنين جدران الخلايا النباتية، وله دوره كألياف في الأطعمة (قارن 2.4.2.15).



الشكل 5.18 مقطع في بنية الليغنين (بحسب *Kindl* and *Wöber* 1975,)



(20.18)

2.5.2.1.18 فلافان -3-أول (كاتشين) وفلافان-3-4-ديول، وطليعة أنثوسيانيدين (عوامل الدبغ المتكثفة)
Flavan-3-ols (Catechins), Flavan-3,4-diols, and Proanthocyanidins (Condensed Tanning Agents)

هذه المركبات العديمة اللون هي كالتالي: [a :H = R[1], R) كاتشين، b) فوق الكاتشين (إيبي كاتشين)، R[1] = OH: غالّوكاتشين، فوق غالّوكاتشين، R = OH: فلافان-3-4-ثنائي اولز]:

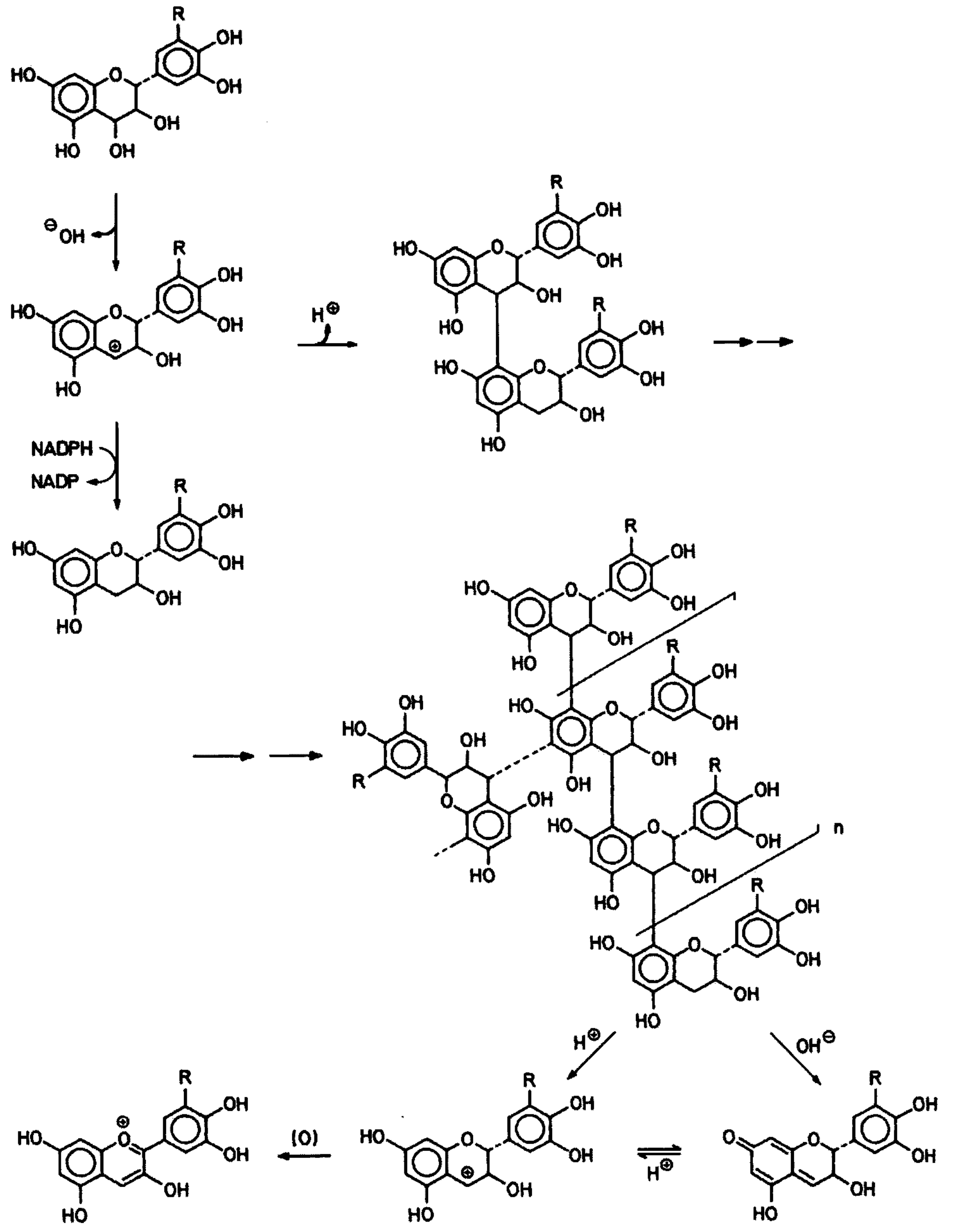
يبين الجدول 20.18 وجود الكاتشين وفوق الكاتشين في الفواكه.

الجدول 20.18 وجود الكاتشين وفوق الكاتشين في الأطعمة[a].

الطعام	كاتشين(+)	فوق الكاتشين(−)
تفاح	15-4	103-67
مشمش	50	61
توت أسود	7	181
عنب الدب	n.d	11
كرز حلو	22	95
الكشمش الأسود	7	5
الكشمش الأحمر	12	n.d
كيوي	n.d	5
المانغو	17	n.d
دراق	23	n.d
كمثرى	1-2	37-29
خوخ	33	28
فريز	44	n.d

[a] القيم معطاة بالملغ/كغ من الوزن الطازج.
n.d لم تكتشف

يتحول فلافان-3-4-ديول في التخليق البيولوجي لشبيه الفلافان، إلى فلافان-3-أول (قارن 7.5.2.1.18)، ويفترض أن المتوسط هو كربوكاتيون أُرجع إلى فلافان-3-أول (المعادلة 21.18). وعندما يكون العامل المرجع، مثلاً NADPH، محدوداً، يمكن أن تتفاعل الكاتيون (الهابطة) مع الفلافان-3-أول معطية ثنويات وقليلات (oligomers) أعلى تسمى طليعة الأنثوسياندينات. وهي تسهم كعوامل دبغ تكاثفية، في المذاق القابض للفواكه. يعتمد طيف القليلات على النسبة بين سرعة تشكل الكايتون إلى سرعة إرجاعه. تتصف طليعة الأنتوسيانيدينات بأنها ذوابة حتى Mr 7000، ويوافق ذلك 20 وحدة فلافونال. يحتوي النسيج النباتي أشكالاً بولمرية غير ذوابة يمكنها في كثير من الأحيان أن تكون سائدة ويمكنها أن ترتبط تشاركياً مع منسوج عديد السكريد في الخلية. تكون طليعة السيانيدين (المعادلة 21.18، R = H) هي مجموعة طليعة الأنثوسيانيدين الأكثر شيوعاً، وكذلك يمكن أن توجد طليعة ديل فينيدين (R = OH).



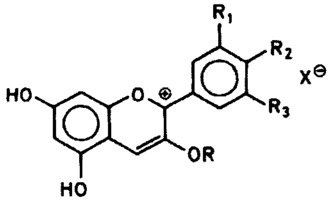
(21.18)

تشير التسمية طليعة الأنثوسيانيدين، التــي كانت تدعى سابقاً ليوكوأنثوسيانيدين، أن هذا النوع من المركبات هي طلائع عديمة اللون للأنثوسيانيدين. تشطر الرابطة C-C التــي تكونت أثناء التشكل، بالتسخين في محلول حمضي، وتتحرر وحدات الفلافان النهائية من القليلات بشكل كاربوكاتيونات، ما تلبث أن تتأكسد بالأكسجين الجوي (المعادلة 21.18) معطية الأنثوسيانيدين الملون (قارن 3.5.2.1.18). ومن الممكن أيضاً حدوث التشطّر المحفوز بالأساس عبر طريقة الكوينون.

3.5.2.1.18 الأنثوسيانيدين Anthocyanidins

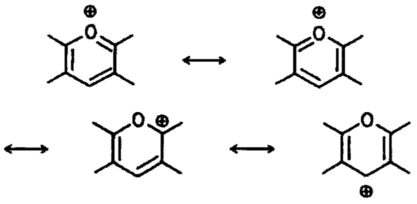
توجد أملاح البنــزوبايريليوم والفلافيليوم الحمراء والزرقاء والبنفسجية هذه (المعادلة 22.18) بشكل غلوكوزيدات، هي

الأنثوسيانينات، في أغلب الأنواع الشائعة من الفاكهة المزروعة (الجدول 21.18) وكذلك في الفواكه الاستوائية وقد تُعرف على نحو 70 منها حتـــى الآن.



(22.18)

وتعد الكاتيون هجيناً رنينيّاً للشكلين، الأوكزونيوم والكاربينوم التاليين:



(23.18)

الجدول 21.18: محتوى الفواكه من الأنثوسيان[a, b].

نوع الفاكهة	Dp	Cy	Pt	Pg	Pn	Mv
تفاح						
غالا	–	2.3	–	–	–	–
الأحمر اللذيذ	–	12	–	–	0.2	–
التوت الأسود	–	244	–	0.7	–	–
عنب الدب	120	29	72	–	34	131
الكرز الحلو	–	113	–	1.4	7.5	–
الكشمش الأسود	333	133	7.3	1.9	1	–
الكشمش الأحمر	0.1	13	–	–	–	–
العنب الأحمر	1.1	3.9	1.1	–	10	10
دراق	–	4.8	–	–	–	–
خوخ	–	19	–	–	–	–
توت العليق	–	90	–	1.9	–	–
فريز	–	1.2	–	20	–	–

[a] القيم بالملغ/كغ من الوزن الطازج.

[b] Dp، ديلفينيدين؛ Cy، سيانيدين؛ Pt، بيتوندين؛ Pg، بيلارغونيدين؛ Pn، بيونيدين؛ Mv، مالفيدين.

n.d لم تكشف.

تُشطرُ ثمالة السكر في الموضع 3 أو 5 بسهولة في تفاعل محفوز بالحمض مع تشكيل اللاغليكون الموافق (أنثوسيانيدين).

يبين الجدول (22.18) المعطيات بشأن البنية وقمم طيوف الامتصاص لأكثر الأنثوسيانيدينات أهمية.

تؤدي زيادة إضافة مجموعات الهدروكسيل إلى الانزياح نحو اللون الأزرق (البلارغونيدين ← السيانيدين ← ديلفينيدين)، بينما يؤدي تشكل الغليكوزيد والمثيلة إلى الانزياح نحو الأحمر (البيلارغونيدين ← بيلارغونيدين -3- غلوكوزيد؛ والسيانيدين ← بيونيدين). وتتأثر عتبة الكشف البصرية (VDT) كذلك بثمالة الغليكوزيد، كما هو مبين في الأمثلة التالية (VDT بالملغ/ل ماء): سيانيدين-3-سوفوروزيل-5-غلوكوزيد، (3.6)، سيانيدين-3-غلوكوزيد (1.3)، سيانيدين-3-كزيلوزيل غالاكتوزيد (0.9).

يتغير لون الأنثوسيانين مع pH الوسط (R = جزء سكر، قارن المعادلة 24.18).

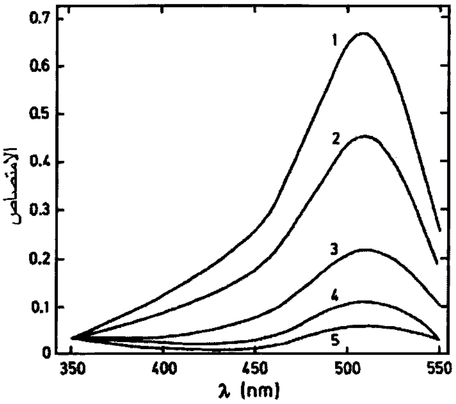
الجدول 22.18: الأنثوسيانيدينات: قمة الامتصاص في الطيف المرئي.

المركب (المعادلة 22.18)	R^1	R^2	R^3	λ_{max} (nm)[a] R = H	R = Glc[b]
Pelargonidin	H	OH	H	520	506
Cyanidin	OH	OH	H	535[c]	525[c]
Peonidin	OCH_3	OH	H	532	523
Delphinidin	OH	OH	OH	544[c]	535[c]
Petunidin	OCH_3	OH	OH	543[c]	535[c]
Malvidin	OCH_3	OH	OCH_3	542	535

[a] في الميثانول مع 0.01% HCL

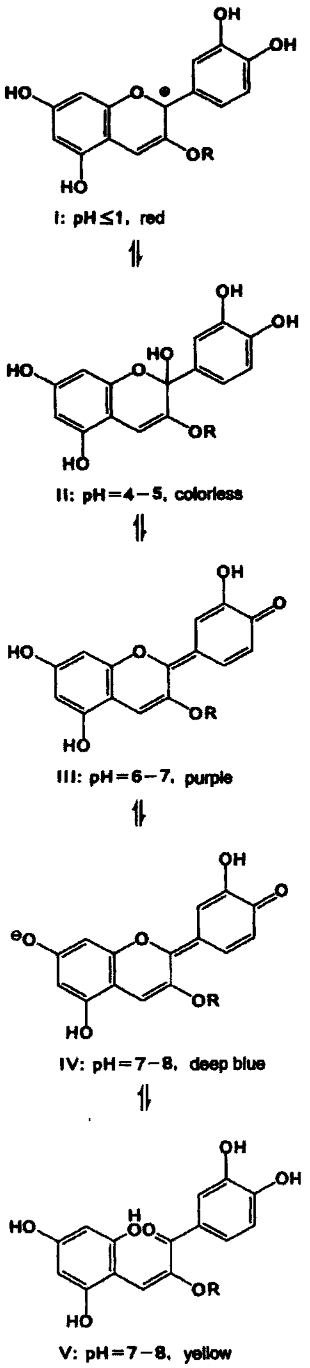
[b] 3-غلوكوزيد

[c] يزيح $AlCl_3$ الامتصاص نحو منطقة الأزرق من الطيف بنحو 14 إلى 23 nm.

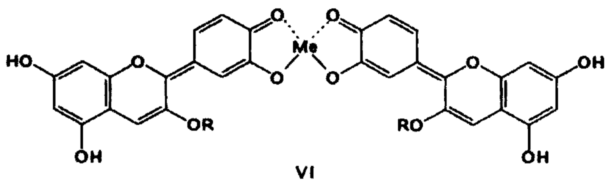


الشكل 6.18: طيوف امتصاص السيانيدين-3-رامنوغلوكوزيد (16 ملغ/ل) في محلول مائي مدروء عند pH 0.71 (1) pH 2.53، (2) pH 3.31، (3) pH 3.70، (4) pH 4.02 (5) (بحسب *Jurd*, 1964)

ولا تكون كاتيون الفلافيليوم (I) ثابتة إلا عند قيم pH المنخفضة، ومع ازدياد الـــ pH فإنها تتحول إلى الكرومينول (II) العديم اللون. يبين الشكل 6.18 تناقص الامتصاص في الطيف المرئي لدى pH مختلفة، الأمر الذي يعكس هذه التحولات. يؤدي تشكل كوينويدال (III) وأساس أنهدروأيونـــي (IV) في pH 6-8 إلى تشديد اللون. وعند pH 7-8 تتحول البنية (IV) عبر فتح الحلقة إلى الشالكون الأصفر (V). وعند قيم pH أعلى يمكن تثبيت اللون بوجود أيونات المعادن المتعددة التكافؤ (Me: Al^{3+}، Fe^{3+}). وتكون المعقدات المتشكلة بلون شديد الزرقة (قارن المعادلة 25.18). ويوضح الشكل 7.18 انزياح قمة الامتصاص من 510 nm إلى 558 للسيانيدين-3-غلوكوزيد في مجال pH 1.9-5.4، سجلت القراءات بوجود كلوريد الألمنيوم. وعند pH أعلى يتدرك الأنثو سيانيدين الحر (VII، المعادلة 26.18) عبر الكرومينول (VIII) و-α-ثنائي الكيتون (دي كيتون) (IX) إلى الالدهيد (X) والحموض الكربوكسيلية XI الشكل 26.18) يقصر SO_2 لون الأنثوسيانين. وتتفاعل كاتيون الفلافيليوم مشكلة أساس كاربونيل يوافق المركبين XII وXIII (المعادلة 27.18). ويسترد اللون بالتحميض إلى pH 1 أو بإضافة مركب كربونيل (مثلاً الايثانال). وبما أن المركبات من النمط XIV (R^1 = CH_3، C_2H_5) لا تتأثر بـــ SO_2، يبدو أن المركب XIII يتدخل في تفاعلات التبييض هذه.

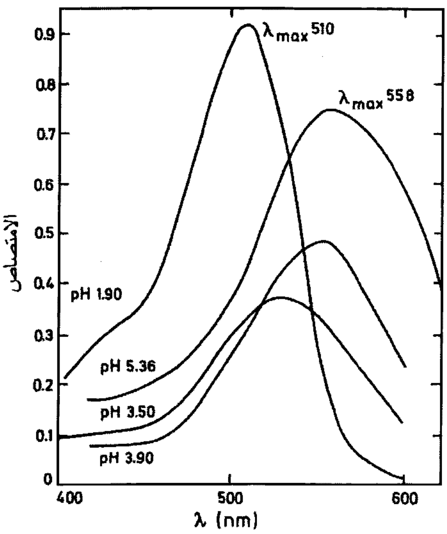

I: pH≤1, red
II: pH=4−5, colorless
III: pH=6−7, purple
IV: pH=7−8, deep blue
V: pH=7−8, yellow

(24.18)

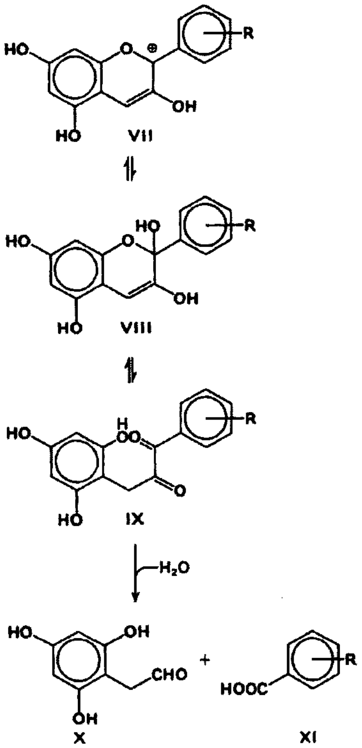


VI

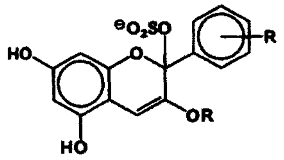
(25.18)



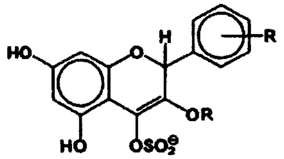
الشكل 7.18: طيوف امتصاص سيانيدين -3- غلوكوزيد (35 ميكرومول/ل + 830 ميكرومول/$AlCl_3$) في محلول مائي مدروء عند pH 1.90، pH 3.50، pH 3.90، وpH 5.36 (بحسب *Asen* and *Jurd* 1966)



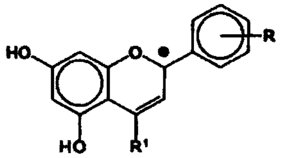
(26.18)



XII



XIII

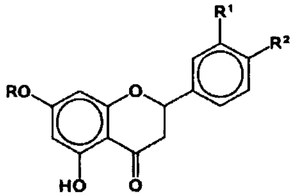


XIV

(27.18)

4.5.2.1.18 الفلافانون Flavanones

توجد الفلافانونات (المعادلة 28.18 / $R^1 = H$ $R^2 = OCH_3$: ايزوساكورانتين، $R^1 = H$، $R^2 = OH$: نارنجينين، $R^1 = OH$، $R^2 = OCH_3$، هسبيرتين، R^1 و $R^2 = OH$: إريوديكتويل، أكثر ما توجد على شكل غليكوزيدات في الحمضيات (الجدول 23.18):



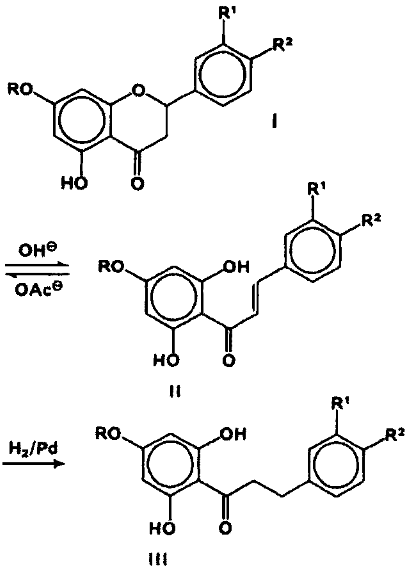
(28.18)

يبين الجدول 24.18 أن الفلافانون-7-روتينوزيد هي عادة ليست مرة المذاق، بينما فلافانون-7-نيوهيسبريدوزيد هو بشكل عام مر المذاق. وتتأثر شدة المرارة بطراز الاستبدال. فالمركبات ذات $R^1 = H$ و$R^2 = OH,OCH_3$ (مثلاً: نارنجين وبونسيرين) تفوق بمرتبة مرارة تلك المركبات ذات $R^1 = OH$ و$R^2 = OH, OCH_3$ (مثلاً: نيوهيسبيريدين، ونيوإريوسيترين). والمكون المر في الجريب فروت هو النارنجين -7- نيوهيسبريدوزيد (نارنجين). أما الهيسبرتين -7- نيوهيسبر يدوزيد (نيوهيسبريدين) فهو المركب المر في البرتقال المر، أما المصاوغ الحلو من المرار، الهيسبيريتين -7- روتينوزيد (هيسبريدين) فيوجد في البرتقال (الجدول 23.18). ويمكن إزالة المذاق المر من عصير الحمضيات ولبها بالتشطر الإنزيمي لجزء السكر باستخدام مزيج من α-رامينوزيداز وβ-غلوكوزيداز. تعزل هذه الإنزيمات من المكروبات، مثل *Phomopsis citri* و*Cochliobolus miyabeanus* أو *Rhizoctonia solanii*.

غلوكوز + رامينوز + نارنجينين ← نارنجين

يمكن تحويل عدد من الفلافانون غليكوزايدات المعتدلة أو المرة المذاق بفتح الحلقة إلى الشالكون (II) الحلو الذي يمكن

بدرجة إضافية تثبيته بشكل ثنائي هدروشالكون (III) الحلو:



(29.18)

الجدول 23.18: الفلافانونات والفلافونات في الحمضيات[a]

Polyphenol glucoside[b]	البرتقال، الحلو[c]		البرتقال المر		الجريب فروت		الليمون	
	الثمرة	القشرة	الثمرة	القشرة	الثمرة	القشرة	الثمرة	القشرة
Flavanones								
Eriocitrin (Eri-7-rut)	159	59	49	38	183	92	1020	1320
Neoeriocitrin (Eri-7-neo)	27	n.d.	2100	2200	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Narirutin (Nar-7-rut)	1660	665	170	220	1700	1900	114	225
Naringin (Nar-7-neo)	n.d.[d]	n.d.	9790	14,700	13,600	21,000	n.d.	n.d.
Hesperidin (Hes-7-rut)	9620	14,100	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3560	711
Neohesperidin (Hes-7-neo)	n.d.	n.d.	6840	10,900	210	203	n.d.	n.d.
Neoponcirin (Isa-7-rut)	571	421	16	27	53	84	n.d.	n.d.
Poncirin (Isa-7-neo)	n.d.	n.d.	2820	5670	3040	462	n.d.	n.d.
Flavones								
Rutin (Que-3-rut)	108	n.d.	290	473	51	51	n.d.	n.d.
Isorhoifolin (Api-7-rut)	3	11	20	37	n.d.	n.d.	158	355
Rhoifolin (Api-7-neo)	15	58	566	1080	95	184	13	29
Diosmin (Dio-7-rut)	14	55	16	38	n.d.	n.d.	208	432
Neodiosmin (Dio-7-neo)	77	30	173	438	185	110	n.d.	n.d.

[a] القيم بالملغ/كغ وزن طازج؛ n.d لم تكتشف.

[b] Api: أبيجنين، Dio: ديوسميتين، Eri: اريوديكتيول، Hes: هيسبيريتين، Isa: ايزوساكورانتين، Nar: نارنيجنين، Que: كويرستين، rut: روتينوز (O-α-L-Rha$_p$-(1→6)-D-Glc$_p$)، neo: نيوفيسبيريدوز (O-α-L-Rha$_p$(1→2)-D-Glcp)

[c] *C.* سيننسيز من النوع البالانسيا.

[d] *C.* سيننسز من النوع البرازيلي، موريتا يحتوي 4 ملغ/كغ نارنجين.

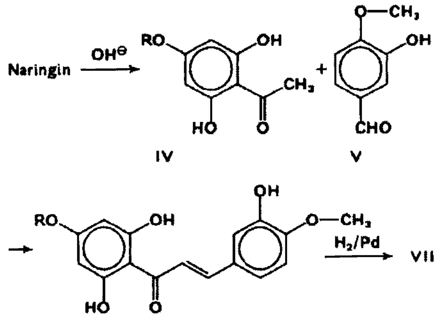
إن وجود مجموعة OH– الحرة في الموضع R^1 أو R^2 ضروري للمذاق الحلو، يبين الجدول 25.18 أن ثنائي هدروشالكون النارنجين يقابل السكارين في شدة الحلاوة، بينما يكون ثنائي هدروشالكون النيوهيسبريدين أكثر حلاوة من السكارين بعشرين ضعفاً.

الجدول 24.18: مذاق الفلافانون غليكوزيد[a]

المركب	R	R^1	R^2	المذاق: النوعية	المذاق: الشدة[b]
Naringenin-rutinoside	rut[c]	H	OH	معتدل	–
Naringin	neo[d]	H	OH	مر	20
Isosacura-netin-ruti-noside	rut	H	OCH_3	معتدل	–
Poncirin	neo	H	OCH_3	مر	20
Hesperidin	rut	OH	OCH_3	معتدل	–
Neohesperidin	neo	OH	OCH_3	مر	2
Eriocitrin	rut	OH	OH	معتدل	–
Neoeriocitrin	neo	OH	OH	مر	2

a تشير المعطيات من أجل R2،R1،R إلى المعادلة 28.18.
b المرارة النسبية تنسب إلى هدروكلوريد الكوينين =100.
c روتينوزيل.
d نيوهيسبيريدوزيل.

يمكن تحويل النارنجين إلى نيوهسبريدين ثنائي هدروشالكون (VII) العالي الحلاوة بالتشدف القلوي لإعطاء مثيل كيتون (IV) ثم التكاثف مع آيزوفانلين (V) إلى الشالكون المقابل (VI) ثم الهدرجة:



(30.18)

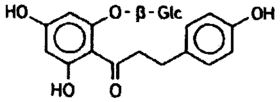
الجدول 25.18: مذاق ثنائي هدروالشالكونات.

ثنائي هدروشالكون من	المذاق: النوعية	المذاق: الشدة[a] (ميكرومول/ل)	المذاق: الشدة النسبية[b]
النارنجين	حلو	200	1
النيوهيسبريدين	حلو	20	10
النيواريوسترين	حلو خفيف	–	–
البونسرين	مر خفيف	–	–
السكّرين (ملح الصوديوم)	حلو	200	1

a تركيز محاليل الايزو الحلوة
b منسوبة للسكارين

يمكن الحصول على مركب حلو المذاق من الهيسبريدين المعتدل المذاق في البرتقال بأن يحول بادئ ذي بدء الهيسبريدين إلى مركب آخر معتدل المذاق هو الهيسبريدين ثنائي هدروشالكون. يمكن حلمهة المركب الأخير بالحفز الحمضي أو الإنزيمي لنـــزع ثمالة الرامنوز، لتعطي هيسبريدين ثنائي هدروشالكون غلوكوزيد، الذي يتصف بمذاق حلو. يناقش استخدام ثنائي هدروشالكون كمادة للتحلية في الفقرة 11.8.8.

يوجد ثنائي هدروشالكون غليكوزيد فلوريدزين (الصيغة 31.18) في التفاح.



(31.18)

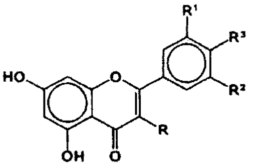
5.5.2.1.18 الفلافون والفلافونول Flavones, Flavonols

توجد الفلافونات (المعادلة 32.18: I، R = H، R^1، R^2 = H، R^3 = OH: أبيجينين؛ R^1، R^2 = OH، R^3 = H: ليوتيولين: R^1= OH، R^2 = H، R^3 = OCH_3 ثنائي اوزمتين؛ R^1 = OCH_3، R^2 = H، R^3 = OH: كرايزوإيريول، II: نوبيلتين) والفلافونول (الصيغة 32.18، I، R، R^3 = OH، R^1، R^2 = H: كيمبفرول؛ R^1 = OH، R^2 = H: كويرسيتين؛ R^1، R^2 = OH: ميرسيتين؛ R^1 = OCH_3، R^2 = H: ايزورهمانتين) توجد في كل الفواكه الشائعة والحمضيات والفواكه الاستوائية على شكل 3-غليكوزيد، وأقل شيوعاً، على شكل -7-غليكوزيد (الجدول 23.18) و (26.18). ويعد الكويرسيتين مضاد تأكسد شديد الفعالية (الفقرة 1.2.3.7.3) وقد وجدت تراكيز أعلى (ملغ/كغ) في كل من السفرجل (180) والعنب البري (170) وعنب الدب (130) وتوت العليق (70) والتفاح (49) والكرز (14) والكشمش الأحمر والأسود (13).

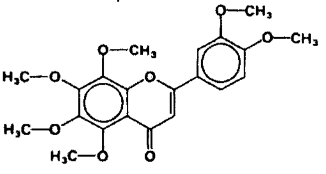
الجدول 26.18 وجود الفلافونولات في الفاكهة

الفاكهة	الفلافونول
التفاح	Que-3-gal, Que-3- glc, Que-3-rha, Que-3-rha-glc, Que-3-ara, Que-3-xyl
كمثرى	Que-3-glc
دراق	Que-3-glc
مشمش	Que-3-glc, Kaem-gly
خوخ/برقوق	Que-3-glc, Que-3-rha, Que-3-ara
كرز حامض	
كرز حلو	Que-3-glc
توت أسود	Que-3-glc
فريز	
كشمش أسود	Que-3-glc, Kaem-3-glc, Myr-3-glc, further Que-glc, Kaem-glc
توت العليق	
العنب	Que-3-rha, Que-3-glc, Que-3-rha-glc

kaem: كامبفرول، Myr: ميرسيتين، Que: كويرستين، ara: أرابينوزيد، gal: غالاكتوزيد، glc: غلوكوزيد، gly: غليكوزيد، rha: رامينوزيد، xyl: كزايلوزيد.



I



II

(32.18)

وهي مركبات بلون أصفر ضعيف.

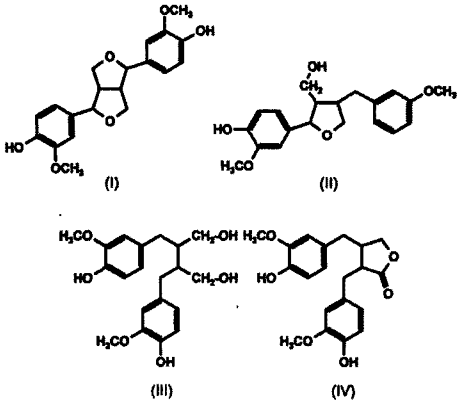
الجدول 27.18: الليغنان في الأغذية[a,b]

الغذاء	بينو (I)	لاري (II)	سيكو (III)	مات (IV)	المجموع
بذر الكتان	33	30	2942	5	3011
بذر السمسم	293	94	0.7	5	393
الخبز، طحين قمح كامل	0.3	0.7	0.2	n.d	1.2
خبز الشيلم الأسمر	1.7	1.2	0.1	0.1	3.2
بروكلي	3.2	9.7	0.4	n.d	13.3
الثوم	2.0	2.9	0.5	n.d	5.4
المشمش	3.1	1.1	0.3	n.d	4.5
الفريز	2.1	1.2	0.05	n.d	3.3
الدراق	1.9	0.8	0.3	n.d	2.9

[a] القيم بالملغ/كغ من الوزن الطازج.
[b] انظر المعادلة 33.18 من أجل البنية، الأسماء: بينوريزينول (I)، لاري سيريزينول (II)، سيكوزولاري سيزيزنول (III)، ماتيريترفيول (IV).
n.d لم يكشف

6.5.2.1.18 الليغنانات Lignans

الليغنانات هي عديدات فينول تنتمي إلى مجموعة الفيتوستيروجينات (قارن 9.2.16)، وسنستعرض هنا أربعاً منها (I-IV في الصيغة 33.18). أولها البينوريزينول (I)، وهو مثنوي كونيفريل الكحول. والليغنانات واسعة الانتشار بتراكيز ضئيلة في الغذاء (يحوي الجدول 29.18 أمثلة ذلك)، إذ كل من بذور الكتان والسمسم غنـــي بهذا النوع من المركبات.



(33.18)

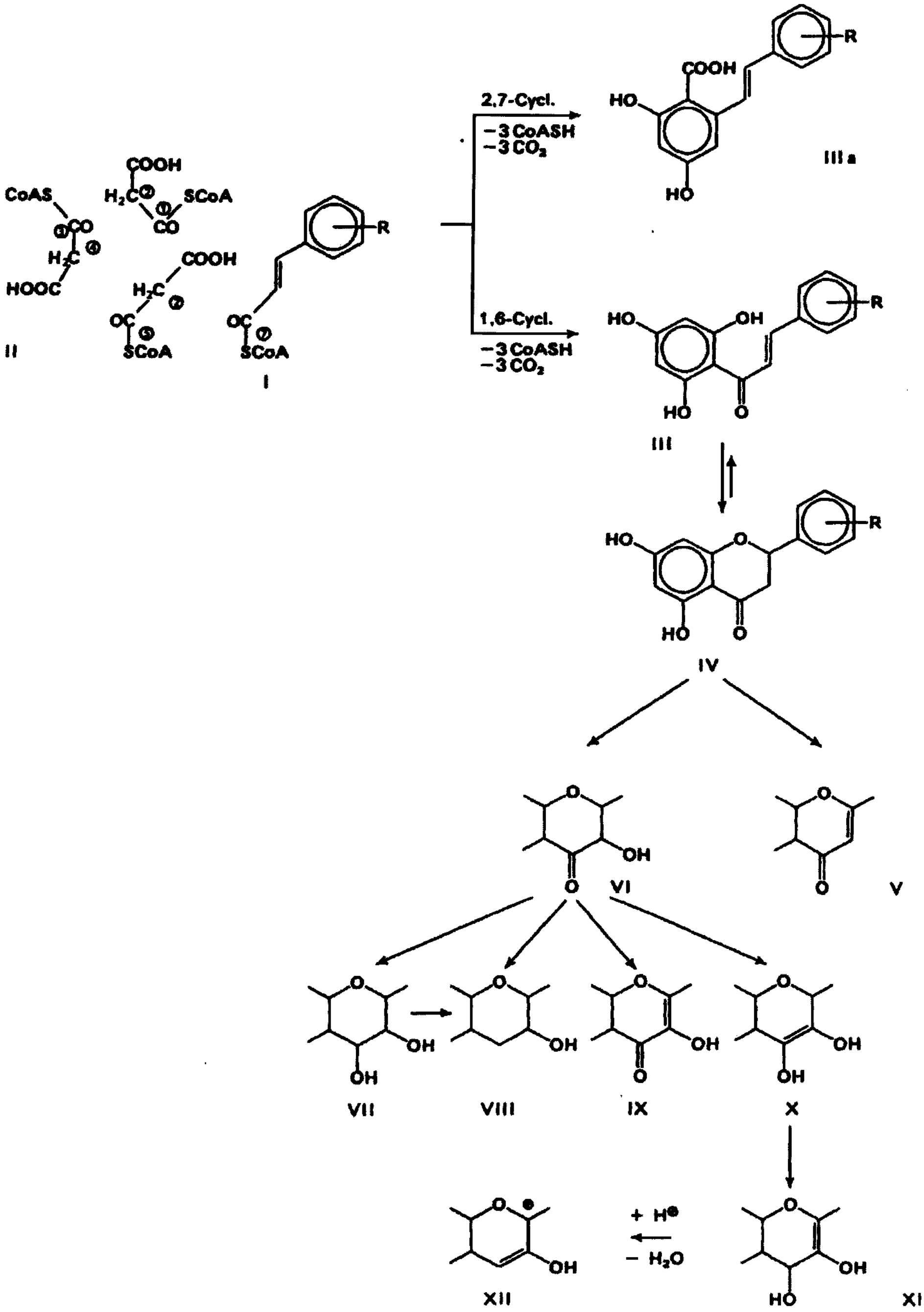
7.5.2.1.18 التخليق البيولوجي لشبيه الفلافون (الفلانونويد) Flavonoid Biosynthesis

يجري التخليق البيولوجي لشبيه الفلانون بالتكثيف المتدرج لهدروكسي حمض السيناميك المنشط (I) مع ثلاثة جزيئات منشطة من حمض المالونيك (II). والمنتج الرئيسي هو مركب شالكون (III) يكون متوازناً مع الفلافانون (IV)، حيث التوازن منـــزاح نحو المنتج (IV). يعطي التكثيف مباشرة مركب فلافانون، لذلك فالشالكون ليس منتجاً متوسطاً إجبارياً.

يعطي التحليق 7,2-الستيلبين (IIIa).

وينقلب الفلافانون (IV) في أحد المسارات إلى فلافون (V) وينقلب الفلافانون عبر مسار آخر، إلى فلافانونول (VI). يتحول هذا النوع من المركبات إلى الفلافان ديول (VII) والفلافانول (VIII) والفلافونول (IX)، فضلاً عن الأنثوسيانيدين

(XII) مروراً بالإنديول (X) والإنول (XI).



(34.18)

8.5.2.1.18 الأهمية التقانية للمركبات الفينولية Technological Importance of Phenolic Compounds

يتأثر مذاق الفواكه بالمركبات الفينولية، ويعطي وجود التانين مذاقاً قابضاً خشناً، يماثل في ذلك التفاح قبل النضج (أو

أنواع التفاح التـــي لا تصلح إلا للتصنيع). ويتصف تفاح المائدة بأن ما يحويه من المركبات الفينولية هو في حده الأدنـــي.

وتكون الفلافانونات (النارنجين والنيوهيسبريدين) المركبات المرة في الحمضيات. والمركبات الفينولية هي ركازات للبولي فينول أكسيداز. وتقوم هذه الإنزيمات بإدخال الهدروكسيل إلى الفينولات الأحادية وتحولها إلى o-ثنائي الفينول وأيضاً o- كوينون (قارن 2.3.3.2).

يمكن لمركبات o-كوينون أن تدخل في عدد من التفاعلات الأخرى، وبالتالي تحول الفواكه ومنتجاتها إلى اللون البنـــي غير المرغوب به. وتشمل تدابير الوقاية من تغير اللون تعطيل الإنزيم بالمعالجة الحرارية أو استخدام عوامل الإرجاع مثل SO_2 أو حمض الأسكوربيك، أو إزالة الأكسجين المتاح.

تشكل الفينولات المتعددة التكافؤ معقدات ملونة مع أيونات المعادن. مثلاً يشكل Fe^{3+} في $pH > 4$، معقدات بلون أزرق ضارب إلى الرمادي. أو أزرق ضارب إلى السواد. كذلك يشكل Al^{3+} وSn^{2+} معقدات شديدة اللون. وعندما يسخن ليوكوأنثوسيانين بوجود حمض، ينقلب إلى الأنثوسيانين. ويشتق اللون الأحمر للتفاح والأجاص الذي يظهر عند الطبخ، من ليوكوأنثوسيانين.

كذلك يمكن للمركبات الفينولية أن تشكل معقدات مع البروتينات. تزيد هذه المعقدات من عكارة عصير الفاكهة والبيرة والنبيذ. ويزداد الميل لتشكيل المعقدات من هذا النمط بازدياد درجة بلمرة الفينول، إذ حتـــى طلائع السيانيدين المثنوية نشيطة، مثلاً طليعة السيانيدين B2 (إيبـــي كاتشين – إيبـــي كاتشين) في عصير التفاح. واعتماداً على تجارب نمذجة، فأغلب الظن أنه يجب على الحمض الأمينـــي، البرولين على وجه الخصوص، أن يتدخّل في تشكيل المعقد، إذ تشكل جملة حلقته معقد π- مع حلقة الفينول. كذلك يفترض أن تسهم جسور الهدروجين في تثبيت المعقدات. ويكون مقدار الرااسب في المجال pH 4.0-4.2، أعظمياً ويزيد سبعة أضعاف مما هو عليه في pH 3.0. وبطريقة مماثلة للبروتينات والببتيدات، يرتبط بولي فنيل بولي بروليدون (PVPP) بالبولي فينول لذلك فهو مناسب تماماً لفصل البولي الفينولات المسببة للعكر.

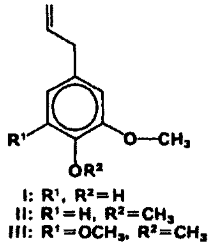
6.2.1.18 مركبات الرائحة Aroma Compounds

يسهم هذا النوع من المركبات بدرجة لا يستهان بها في أهمية الفواكه في تغذية الإنسان. وسنقوم بتقديم عرض موجز لمركبات الرائحة اختيرت من فواكه متنوعة، أما بنية مواد الرائحة الشائعة ومسارات تخليقها فقد تقدم شرحها في الفصل 5.

يمكن لرائحة الفاكهة أن تتغير بالتسخين بسبب تحرر مواد الرائحة من الطلائع الغليكوزيدية والتأكسد (الفقرة 4.2.3.5)، وإضافة الماء وتحلّق المركبات الفردية (الفقرة 4.5.5).

1.6.2.1.18 الموز Bananas

تعد أسيتات الايزوبنتل مادة الرائحة المميزة في الموز. كذلك تسهم استرات البنتانول مع بعض الحموض، مثلاً حمض الخل وحمض البربيونيك وحمض البوتاريك في الرائحة النمطية للموز، بينما تتصف استرات البوتانول والهكسانول مع حمض الخل وحمض البوتاريك بأنها، بوجه عام، وثيقة الصلة بالفواكه. ومن المفترض أن الايوجينول (I) وO-متيل ايوجينول (II) والالميسين (III) تقدم إسهاماً مهماً في كامل رائحة الموز اللطيفة.



(35.18)

2.6.2.1.18 العنب Grapes

لم يتحقق حتـــى حينه الكشف عن المركبات المسؤولة عن الرائحة النمطية في مختلف أنواع العنب، وإيضاحها في كل حال على حدة. وتسهم الاسترات في المسحة الفاكهية. وتقوم الرائحة العطرية الفاكهية للعنب الأمريكي (فيتيس لابروسكا) على استر المثيل لـــ 2-أمينو حمض البنـــزويك (مثيل أنثرانيلات) التـــي لا وجود لها في الأنواع الأوربية، ويعد 2-آيزوبوتيل -3-ميثوكسي بيرازين مسؤولاً عن الرائحة الشبيهة برائحة الفليفلة الخضراء للأعناب من الصنف (كابرنيه ساوفينون).

الجدول 28.18. مواد الرائحة في عصير البرتقال.[a]

المركب	التركيز (ميكروغرام/كغ)	قيمة الرائحة[b] الرائحة بمقدمة الأنف	الرائحة بمؤخرة الأنف
Acetaldehyde	8305	332	831
Isobutyric acid ethylester	8.8	440	293
(R)-α-Pinene	308	62	9
Ethyl butyrate	1192	1192	11,920
(S)-2-Methylbutyric acid ethylester	48	8000	12,000
Hexanal	197	19	19
(Z)-3-Hexenal	187	747	6227
Myrcene	594	42	36
(R)-Limonene	85,598	228	1339
3-Methylbutanol	639	<1	2.6
2-Methylbutanol	270	<1	n.b.
Ethyl caproate	63	13	125
Octanal	25	3.2	<1
1-Octen-3-one	4.1	4.1	410
Nonanal	13	2.7	3.8
Methional	0.4	<1	10
Decanal	45	9	6
(E)-2-Nonenal	0.6	<1	8
(S)-Linalool	81	13	54
3-Hydroxyhexanoic acid ethylester	1136	4	18
(E,E)-2,4-Decadienal	1.2	6	24
trans-4,5-Epoxy-(E)-2-decenal	4.3	36	287
Wine lactone	0.8	n.b.	94
Vanillin	67	3	2

[a] النوع فالانسيا المتأخر

[b] قيمة الرائحة: نسبة التركيز إلى قيمة عتبة الرائحة بمقدمة الأنف أو بمؤخرة الأنف للمادة في الماء

n.d: لم تعين.

3.6.2.1.18 الحمضيات Citrus Fruits

أخضعت الرائحة المميزة لأكثر الحمضيات أهمية، البرتقال، إلى التحليل المفصل، وقد جرى التعرف على المواد التي تكمن فيها الرائحة في العصير المحضر حديثاً من النوع (فالانسيا المتأخر) وذلك بالتحليل بالتخفيف، كما في الجدول 28.18.

ومن المتوقع، على أساس قيم الرائحة الشمية (Orthouasal) العالية، أن ايثيل استر (S)-2-مثيل حمض البوتاريك وايثيل استر وايثيل بوتيرات و(Z)-3-هاكسينال وحمض ايزوبيوتاريك ايثيل استر، والاسيت ألدهيد وR-ليمونين، ذات أهمية خاصة في رائحة عصير البرتقال، (الجدول 28.18). واعتماداً على عتبة الشم الانعكاسي، تتوسع مجموعة المركبات المهمة لتشمل 1-أوكتين-3أون، ومفروق -4-5-إيبوكسي-(E)-2-ديسينال وكابروات الايثيل. يولد المزيج من مواد الرائحة في الجدول 28.18 التي لا تخلو إلا من لاكتون النبيذ، رائحة عصير البرتقال. وقد أظهرت تجارب الحذف أن مواد الرائحة الرئيسية في البرتقال هي الاسيت ألدهيد، و(Z)-3- هكسينال والديكانال و(R)-ليمونين ومفروق -4-5-إيبوكسي -(E)-2- ديسينال. ووجود الديكانال ضمن هذه المركبات أمر يدعو للاستغراب، لأن قيمة الرائحة له منخفضة (الجدول 28.18)، كذلك لا يمكن التخلي عن الاسترات في هذا المجال. لكن رائحة المزيج الموحد لا تتضرر عندما يخلو من أحد مكونات هذه المجموعة إلا أن إسهام كل من (R)-α-بينين والميرسين مهمل.

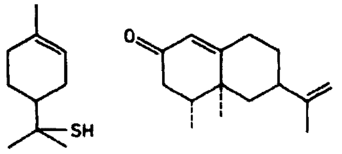
يتباين تركيز مواد الرائحة في العصير على حسب النوع. وهكذا فإن مسحة الرائحة الضعيفة في البرتقال من النوع /ناڤل برتقال أبو سرة/ بالمقارنة مع النوع (فالنسيا) ناجم عن التركيز المنخفض بنسبة 70% من R-ليمونين.

تتغير رائحة البرتقال مع التخزين، وقد تدنت في البرتقال المخزن مدة ثلاثة أسابيع في 4°م، تراكيز الاسترات لا سيما الالدهيدات، عنها في العصير الطازج، مثلاً كان المحتوى من (Z)-3-هكسانال نحو 15%.

يختلف عصير البرتقال المحضر بتخفيف المركزات بالماء من حيث الرائحة. ويعزى هذا إلى الفقد الكبير في الاسيت ألدهيد و(Z)-3-هكسانال، وتشكيل الكارفون بفوق أكسدة الليمونين والزيادة الكبيرة في تركيز الفانيللين، الذي ربما كان سببه تدرك حمض الفيروليك.

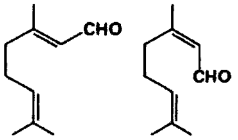
أُعطى التحليل بالتخفيف لعصير الجريب فروت عوامل FD عالية (التعريف في الفقرة 1.2.2.5) لبوتيرات الايثيل، و(Z)-3-هكسنال 1-هبتين-3-اون، 4 مركابتو-4-مثيل بنتان-2-أون و1-P-منثين-8-ثيول (IV)، ربما المتخايل R). وكان تركيز المركبين الكبريتيين في العصير 0.4-0.8 ميكروغرام/ل و0.007-0.1 ميكروغرام/ل بالترتيب. ودلت تجارب الحذف (الفقرة 7.2.5) أن مسحة رائحة الجريب فروت تنشأ من 4-ميركابتو-4-مثيل بينتان-2-أون. يسهم 1-P-مينثين-8-ثيول، الذي يوجد بتراكيز أكثر تدنياً في البرتقال، في الرائحة لكنه ليس نمطياً. وربما كان تشكله نتيجة إضافة H_2S إلى الليمونين. وتوجد آثار زهيدة من H_2S في كل أنواع عصير الحمضيات.

يختلف عصير الجريب فروت عن عصير البرتقال كذلك بمحتواه الأكثر تدنياً من الليمونين. ولا يسهم (+)-نوتكاتون (V) إلا في رائحة زيت قشور الجريب فروت وليس في رائحة عصيره.



(36.18) IV V

أما المركب ستيرال، وهو في الواقع مزيج من مصاوغين فراغيين اثنين، هما الجرانيال (VIa) والنيرال (VIb) فهو المركب اللاذع المميز لزيت الليمون (5.1.5.5).



VIa VIIb (37.18)

كذلك فإن لكل من اللينالول والميرسين والليمونين أهميتها في تعيين الرائحة.

4.6.2.1.18 التفاح والكمثرى Apples, Pears

يعرض الجدول 29.18 مواد الرائحة التـــي تعرفت في نوعين من التفاح (*الالستار*) ذي رائحة فاكهية /فجّة *والكوكس*) ذي رائحة عطرة حلوة فاكهية.

تنتج استرات حمض الخل المسحة الفاكهية في السيمياء العطرية لكلا النوعين، ومن جهة أخرى ثمة تناقص في استرات الايثيل، وهي ذات تأثير في الرائحة أكبر من الأسيتات (2.2.3.5) وهي تسيطر في بعض الفواكه الأخرى، مثلاً البرتقال والزيتون. ويعد كل من (Z)-3-نونينال وهكسانال (Z)-3-هكسانال مسؤولاً عن مسحة الرائحةالفجة الشبيهة برائحة التفاح الأخضر. يمتلك (E)-β-داماسينون الذي له رائحة التفاح المطبوخ، القيمة العطرية الأعلى في كلا النوعين بسبب الانخفاض الكبير في عتبة رائحته. يسهم كل من الأوجينول و(E)-آنيثول في الرائحة التـــي تشبه رائحة اليانسون التـــي تميز بوجه خاص رائحة قشرة البرتقال من النوع كوكس.

تعزى رائحة الكمثرى من النوع ويليام كريست المميزة إلى الاسترات التـــي تنتج عن تدرك الحموض الدسمة غير المشبعة (مثال ذلك في 2.2.3.5): ايثيل استر لـــ (E,Z)-4,2-حمض ديكادينويك و(E)-2- حمض أوكتانويك و(Z)-4-حمض ديسينويك، فضلاً عن خلات الهكسيل.

الجدول 29.18: مواد الرائحة في صنفي التفاح الإلستار وبرتقال كوكس .

المركب	إلستار		برتقال كوكس	
	التركيز (ميكروغرام/كغ)	قيمة الرائحة[a]	التركيز (ميكروغرام/كغ)	قيمة الرائحة[a]
(E)-β-Damascenone	1.4	1813	0.99	1320
2-Methylbutyric acid methylester	0.2	<1	1.8	7
Ethyl butyrate	0.7	7	0.3	3
Hexyl acetate	5595	112	1500	30
Butyl acetate	4640	93	1595	32
Acetic acid 2-methylbutylester	240	48	217	43
Hexanal	85	19	48	11
(E)-2-Hexenal	77	2	114	2
(Z)-3-Hexenal	6.4	25	30	120
(Z)-2-Nonenal	8.8	440	1.1	55
Butanol	4860	10	975	2
Hexanol	1390	3	350	<1
Linalool	9.3	19	4.5	9

[a] قيمة الرائحة: نسبة التركيز إلى قيمة عتبة الرائحة بمقدمة الأنف للمادة في الماء

وإن كلاً من خلات البوتيل وبوتيرات الايثيل تشارك في مسحة رائحة الفواكه.

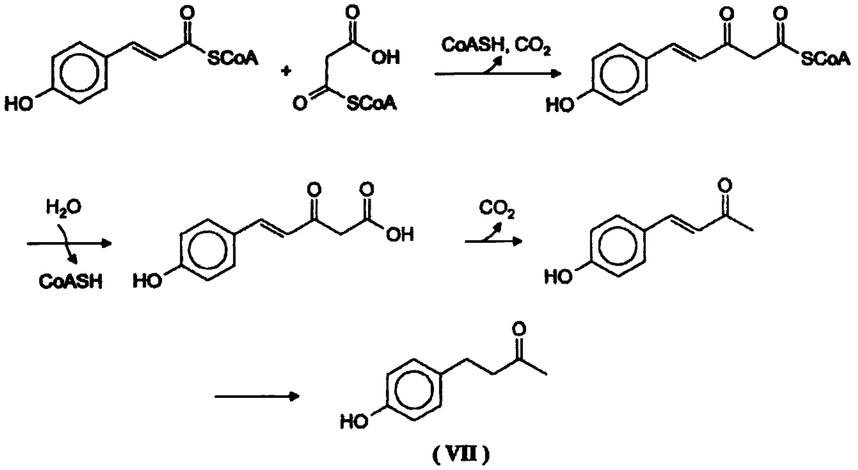
5.6.2.1.18 توت العليق (العنبية) Raspberries

إن المادة المميزة المؤثرة هي (كيتون العليق) أي 1-(P-هدروكسي فنيل)-3-بوتانون(VII)، إذ يبلغ تركيزها 2ملغ/كغ وعتبة الرائحة لها 5 ميكروغرام/كغ (الماء). ونقطة البدء في التخليق البيولوجي للمركب (VII) تفاعل تكثيف P-كيوماروويل -CoA مع مالونيل -CoA (قارن الصيغة 38.18) وثمة إسهام إضافي في الرائحة من المواد (Z)-3-هكسانول و-α- وβ-أيونون.

أيضاً ثمة إسهام في الرائحة من استرات الايثيل لحمض 5-هدروكسي أوكتانويك وحمض 5- هدروكسي ديكانويك، يتحلمه جزء من الاسترات أثناء الطبخ وتتحلق الحموض الهدروكسية المتحررة معطية اللاكتونات المقابلة.

6.6.2.1.18 المشمش Apricots

تناقش المركبات التالية على أنها تسهم في الرائحة: ميرسين وليمونين وP-سايمين وتربينولين وα-تربينول وجيرانيال وجيرانيول، ولينالون، وحمضان: حمض الخل وحمض 2-مثيل حمض البوتيريك)، والكحولات، مفروق-2-هكسانول، وعدد من γ- وδ-لاكتون، مثلاً γ-كابرلاكتون، γ-اوكتالاكتون، γ-ديكالاكتون، γ-دوديكالاكتون، δ- اوكتالاكتون وδ-ديكالاكتون.



(VII)

(38.18)

7.6.2.1.18 الدراق Peaches

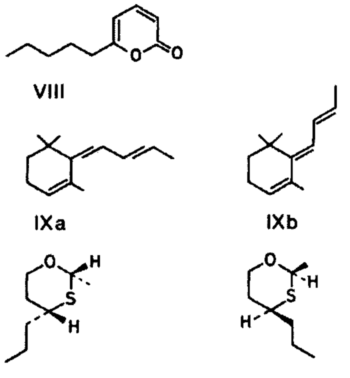
تميز γ-لاكتونات (C_{12}-C_6) وδ-لاكتونات (C_{12}, C_{10}) رائحة الدراق. والمركب الرئيسي في جزء اللاكتونات هي (R)-4,1-ديكانوليد، الذي يتمتع برائحة فاكهية قشدية تشبه رائحة الدراق. يضاف إليها مواد أخرى: بنـــزالدهيد وكحول البنـــزيل وسينامات الايثيل وخلات الايزوبنتيل واللينالول، وα-تربنيول، وα- وβ-أيونون، و6-فنيل α-بيرون (الصيغة 39.18 VIII) والهكسانال و(Z)-3-هكسانال و(E)-2-هكسانال. ترتبط تباينات الرائحة في أنواع الدراق المختلفة بتباين نسب الاسترات والتربينات الأحادية. وفي حالة النكتارين (الخوخ الأملس) (*برانوس...*) تنتمي اللاكتونات γ- C_8- C_{12}- وδ-C_{10} إلى المركبات ذات قيم الرائحة الأعلى.

8.6.2.1.18 ثمرة الآلام Passion Fruit

يتفوق النوع الأصفر من هذه الفاكهة *Passiflora edulis*) var. *flavica*) في رائحته على النوع القرمزي (*Passiflora edulis*) var. *edulis*. وتشمل المواد التـــي تسهم في رائحة كلا النوعين؛ β-أيونون والاسترات التالية (% من الجزء المتطاير):

بوتيرات الايثيل (1.4) وهكسانوات الايثيل (9.7) وبوتيرات الهكسيل (13.9) وهكسانوات الهكسيل (69.6).

تبين وجود أربعة مصاوغات فراغية من الميغاستيغماتريين في ثمرة الآلام القرمزية. ويعطي مزيج المصاوغين IXa وIXb (الصيغة 39.18) رائحة تشبه رائحة الورد، مع مسحة من رائحة الفريز (العتبة = 100 ميكروغرام/كغ الماء).



VIII

IXa IXb

Xa Xb

(39.18)

عزلت مواد الرائحة المحتوية S–(الكبريت) من الفاكهة الصفراء: 3-متيل ثيوهكسين-1-أول الذي يحتمل أن يعطي 2-مثيل-4-بروبيل-3,1-أوكزاثايين (مزيج من المصاوغين مقرون/مفروق بنسبة 10:1) (Xa, b الصيغة 39.18). و لم يكتشف في الفاكهة من بين المصاوغين المقرونين سوى أحدهما: هو المصاوغ 4S, 2R (Xb) الذي يمتلك رائحة كبريتية شبيهة بالعشبية (العتبة = 4 ميكروغرام/كغ/الماء). إلا أن مسحة الرائحة الأكثر نمطية لثمرة الآلام يبديها المماكب -2S,4R (Xa).

الجدول 30.18 تركيز مواد الرائحة في عصير الفريز الطازج والمسخن.

المركب	التركيز (ملغ/كغ) طازج[a]	التركيز (ملغ/كغ) مسخن
4-Hydroxy-2,5-dimethyl-3(2H)-furanone (HD3F)	16.2	29.4
(Z)-3-Hexenal	0.333	0.025
Methyl butyrate	5.0	1.0
Ethyl butyrate	0.41	0.048
Isobutyric acid ethylester	0.043	0.012
2-/3-Methylbutyric acid methylester	0.048	0.007
2-/3-Methylbutyric acid ethylester	0.007	0.0012
Acetic acid	74.5	74.9
2,3-Butandione	1.29	0.85
Butyric acid	1.83	1.79
2-/3-Methylbutyric acid	2.24	2.20
(E)-β-Damascenone	<0.1	5.4
(E,E)-2,4-Decadienal	<0.1	4.1
Guaiacol	0.8	2.8

[a] 100م°، 30 دقيقة (مرتد)

9.6.2.1.18 الفريز Strawberries

يبين الجدول 30.18 تراكيز مواد الرائحة في عصير الفريز. وقد أعطى مزيج من المواد الأولى الإحدى عشرة في الجدول رائحة جد قريبة من الرائحة الأصل. وإذا خلا المزيج من HD3F تصبح رائحة المزيج فجّة وفاكهية، أما إذا خلا من المركب

(Z)-3-هكسانال فيلاحظ سيطرة مسحة الكاراميل/الأقرب إلى الحلاوة العائدة للمركب HD3F.

يعتمد تركيز HD3F على نوع الفريز، ويتراوح التركيز بين 1.1 إلى 33.8 ملغ/كغ. ويكون جزء الفاكهة الأحمر أكثر غنــى بــ HD3F من الجزء الأبيض. تتغير رائحة الفريز بالتسخين بسبب ازدياد HD3F، وتشكل (E)-β-داماسينون و (E,E)-4,2-ديكادينال وغواياكول فضلاً عن فقد لا يستهان به في (Z)-3-هكسانال والاسترات (الجدول 30.18) كذلك فعملية التجميد/ التسخين تغير رائحة الفريز بسبب الازدياد الكبير في HD3F وتدرك (Z)-3-هكسانال.

10.6.2.1.18 الأناناس Pineapples

أعيد توليد رائحة الأناناس بنموذج يقوم على المركبات التـــي يضمها الجدول 31.18.

الجدول 31.18: مواد الرائحة في الأناناس.

المركب	التركيز (مكروغرام/كغ)	قيمة الرائحة[a]
4-Hydroxy-2,5-dimethyl-3(2H)-furanone	26,800	2680
2-Methylpropionic acid ethyl ester	48	1400
2-Methylbutyric acid ethyl ester	157	1050
2-Methylbutyric acid methyl ester	1190	595
(E,Z)-1,3,5-Undecatriene	8.9	445
β-Damascenone	0.083	111
Butyric acid ethyl ester	75	75
2-Methylpropionic acid methyl ester	154	24
Octanal	19	2
δ-Ocalactone	78	<1
δ-Decalactone	32.7	<1
Vanillin	6	<1

[a] قيمة الرائحة: نسبة التركيز إلى قيمة عتبة الرائحة الطبيعية في الماء

أظهرت تجارب الحذف بأن مواد الرائحة الخمس الأعلى في قيم الرائحة المبينة في الجدول 31.18 هي مواد الرائحة الأساسية.

الجدول 32.18: مواد الرائحة في عصير الكرز والمربـــى المصنو ع منه[a].

مركب الرائحة	العصير (مكروغرام/كغ)	المربى (مكروغرام/كغ)
Benzaldehyde	202	1510
Linalool	1.1	13.1
Hexanal	5.6	0.2
(E)-2-Hexenal	8.5	3.8
Eugenol	10.0	4.9

[a] محتوى الفاكهة: 50 وزن/وزن بالمائة.

11.6.2.1.18 الكرز والخوخ Cherries, Plums

إن المواد الأساسية التـــي تسهم في رائحة الكرز هي البنـــز ألدهيد واللينالول والهكسانال و(E)-2- هكسانال وفنيل اسيت ألدهيد و(Z,E)-6,2-نونادينال وأوجينول (الجدول 32.18). يزداد تركيز البنـــزالدهيد عند تسخين عصير الفريز أو في صناعة المربـــى، وذلك بسبب حلمهة الأميغدالين والبروناسين (6.2.16). ويزداد تركيز اللينانول بسبب حلمهة الغلوكوزيد المقابل

(الجدول 32.18) وبما أن الدهيدات -C_6 والنونادينال تتناقص متزامنة، لذا تتعزز الرائحة الفاكهية/الزهرية، وتتناقص الرائحة (الفجة).

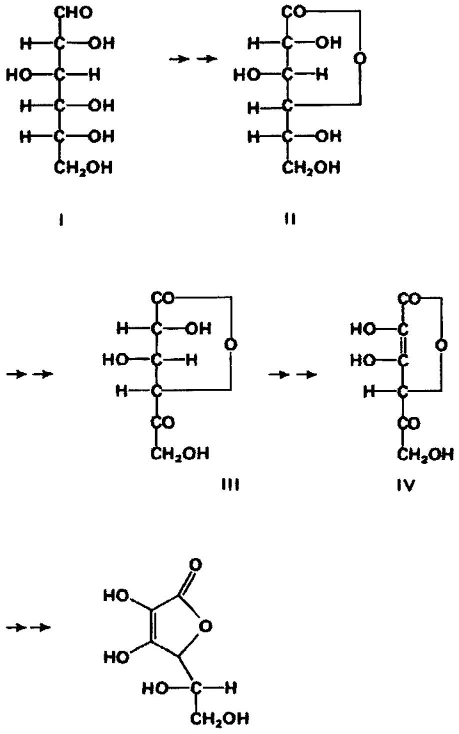
أما المركبات الهامة في الخوخ فهي الليناتول والبنـــزالدهيد وميثل السينامات وδ-ديكالاكتون مع الالدهيدات-C_6. ويسهم كل من البنـــزالدهيد والنونانال واسيتات البنـــزيل في رائحة الخوخ المعلب.

12.6.2.1.18 الليتشية[1] Litchi

تشمل المواد التـــي تبدي فعالية الرائحة الأعلى في هذا النوع من الفاكهة، ايزوبوتيل استر حمض الخل وغوياكول ومقرون-أكسيد الورد، و2-استيل ثيازولين، و(E)-β-داماسينون، و4-هدروكسي-2، 5-ثنائي مثيل -3-(2H)-فيورانون ولينالول وجيرانيول و2-فنيل ايثانول.

7.2.1.18 الفيتامينات Vitamins

يتصف كثير من الفواكه بأنه مصدر غنـــي بالفيتامين (C) (الجدول 33.18). يبدأ التخليق البيولوجي للفيتامينات في النباتات من الهكسوزات، مثلاً من الغلوكوز ويعتقد أنه بعد الأكسدة C-1 والتحلق لإعطاء 4,1 لاكتون (II)، يظهر المركب 5-كيتو (III) كمنتج متوسط ما يلبث أن يتأكسد معطياً 3,2-الانديول (IV) ثم يختزل بطريقة فراغية نوعية ليعطي حمض L-الاسكوربيك (V) (قارن الصيغة 40.18).



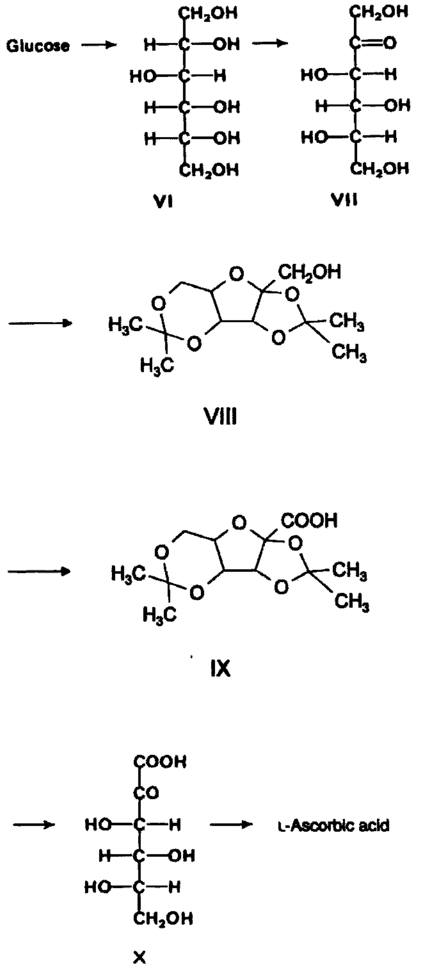
(40.18)

---

[1] الليتشية: ثمرة شجر صينـــي ذات لب هلامي حلو وبزرة واحدة.

الجدول 33.18 حمض الاسكوربيك (الفيتامين C) في مختلف الفواكه (ملغ/100 من الجزء الصالح للأكل).

الفاكهة	فيتامين C	الفاكهة	فيتامين C
التفاح	35-3	الكشمش الأسود	177
الإجاص	4-1	البرتقال	50
المشمش	15-5	الجريب فروت	40
الكرز	37-8	الليمون	50
الدراق	29-5	الكرز الهندي	2000-1000
الخوخ/الإجاص	14-2	الأناناس	25
العنبة السوداء	17	الموز	21-7
الفريز	60	الجوافة	300
توت العليق	25	البطيخ	32-6
الكشمش الأحمر	40		



(41.18)

يبدأ إنتاج فيتامين C صناعياً أيضاً بالغلوكوز. يرجع السكر في البدء إلى السوربيتول (VI) ثم يؤكسد (بالاسيتوباكتر تحت اوكسيدانـــز) إلى L-سوربوز (VII). وبعد التحلق والتحويل إلى مشتق ثنائي آيزبروبيليدين (VIII) يتأكسد إلى المشتق المقابل؛ -L-2-أوكسو حمض الغولونيك (IX). وبعد نزع مجموعات الايزوبروبيليدين الواقية، ينتج L-حمض الاسكوربيك (فيتامين C)،

عبر -L-2-أوكسو حمض غولونيك (X، التفاعل 41.18).

ويمكن تقصير مسار الاصطناع بالاستعانة بالسلالة المعدلة وراثياً للجراثيم (*Erwinia herbicola*) التـــي تحول مباشرة -Dغلوكوز إلى L-2-أوكسو حمض غولونيك (X).

يوجد β-كاروتين (طليعة الفيتامين A) بكميات كبيرة في المشمش والكرز والشمام والدراق. والفيتامينات B الموجودة في بعض الفواكه (المشمش والحمضيات والتين والكشمش الأسود والتوت البري) هي حمض بانتوثينيك والبيوتين. وتوجد مجموعة فيتامينات B الأخرى بمستويات ليست لها أهمية تغذوية. أما فيتامينات B_{12} و D والتوكوفيرول فلا تصادف إلا بآثار زهيدة.

8.2.1.18 المعادن Minerals

يعطي الجدول 34.18 تركيب رماد عصير البرتقال والتفاح. ويلاحظ أن البوتاسيوم هو الكاتيون الأهم وأنّ الفسفات هي الأنيون الرئيسية.

3.1.18 التغيرات الكيميائية إبّان نضج الفاكهة Chemical Changes During Ripening of Fruit

يتضمن نضج الفاكهة تغيرات بالغة التعقيد في الخواص الفيزيائية والكيميائية. ويعد كل من التليين وازدياد الحلاوة والرائحة وتغيرات اللون في مقدمة التغيرات الرئيسية التـــي تطرأ على الفاكهة أثناء النضج. وفيما يلي يُقدم مخططاً تمهيدياً أكثر تفصيلاً لبعض منها.

الجدول 34.18: المعادن في الفاكهة.

العنصر	عصير البرتقال (% من الرماد)	التفاح (ملغ/100 غ من المادة الجافة)
البوتاسيوم	40	840
الصوديوم	0.3	7.9
الكالسيوم	2.8	38
المغنـــزيوم	3.0	40
الحديد	0.06	1.6
الألمنيوم	0.12	0.43
الفسفور	3.8	73
الكبريت	0.8	
الكلور	1.0	
الزنك والتيتانيوم والباريوم والنحاس		الزنك 0.65
والمنغنيز والقصدير ≥ 0.03		المنغنيز 0.3
البورون ≥ 0.01		النحاس 0.35

1.3.1.18 تغيرات سرعة التنفس Changes in Respiration Rate

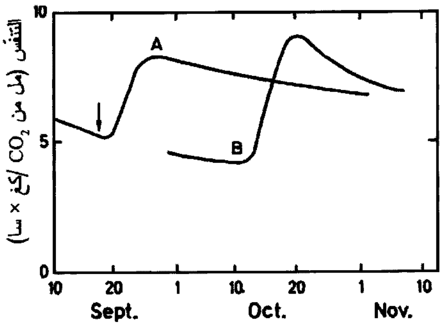
تتأثر سرعة التنفس بمرحلة تطور الفاكهة. ويرافق النمو ازدياد في سرعة التنفس، ثم يتبع ذلك انخفاض بطيء في التنفس حتـــى يكتمل نضج الفاكهة. ويتعلق نضج الفاكهة في عدد من أنواعها بارتفاع متجدد في سرعة التنفس كثيراً ما يؤخذ مؤشراً على مرحلة الإياس. ويحدث الإنتاج الأعظمي لـــ CO_2 في هذه المرحلة.

ويمكن أن يحدث قبل الجنـــي أو بعده، وذلك على حسب نوع الفاكهة. يبين الشكلان 8.18 و 9.18 أن مثل هذا الازدياد يحدث بعد الجنـــي بزمن قصير من أجل كل من التفاح والبندورة ويكون مرفوقاً بزيادة في إنتاج الايثيلين.

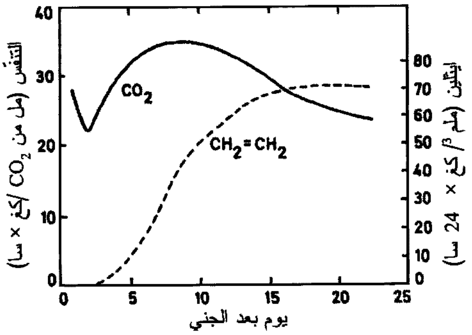
وازدياد التنفس الإياسي نوعي جداً بحيث يمكن تصنيف الفواكه إلى صنفين:

• صنف *إياسي* مثل التفاح والمشمش والأفوكادو والموز والكمثرى والمانغو والبابايا وثمرة الآلام والدراق والخوخ والإجاص والبندورة.

• صنف *لا إياسي* وتشمل الأناناس والبرتقال والفريز والتين والجريب فروت والخيار والكرز والشمام والبطيخ والعنب والليمون.



الشكل 8.18: ارتفاع التنفس في التفاح وشتول البرامزلي (بحسب *Hulme*, 1963) A: تفاح مقطوف، B: ترك على الشجرة للنضج



الشكل 9.18: ازدياد التنفس في البندورة ـــ:CO_2، ---: ايثيلين

ينبغي التأكيد على أن الفواكه اللاإياسية تنضج عموماً على النبات وتكون خالية من النشا. ونتعرض لتباين تأثير غاز الاتيلين في كلا النوعين من الفاكهة في الفقرة 2.4.1.18.

كذلك يمكن تصنيف الفواكه بحسب سلوكها التنفسي بعد الجنـــي، إلى أصناف ثلاثة هي:

الصنف 1: تدنـــي بطيء في إنتاج CO_2 أثناء النضج (كما توضحه الحمضيات).

الصنف 2: ارتفاع مؤقت في إنتاج CO_2 وتكون الفواكه مكتملة النضج. بعد أن يبلغ هذا الارتفاع نهايته العظمى، (مثلاً الأفوكادو والموز والمانغو والبندورة).

الصنف 3: انتاج أعظمي لـــ CO_2 في مرحلة النضج الكامل إلى أن تتجاوز الفاكهة مرحلة نضجها (مثلاً الفريز والدراق).

ما يزال السبب في الارتفاع في انتاج CO_2 بعيداً عن الوضوح التام، إذ يتضمن ذلك عوامل كيميائية وفيزيائية. مثلاً يطرأ تغير في النفوذية تجاه الغازات في قشرة الفاكهة. ومع ازدياد العمر تزداد ثخانة جليدة القشرة وتصبح أكثر تشرباً للشمع المائع والزيوت، مما يؤدي إلى انقاص النفوذية بينما يزداد تركيز CO_2 داخل الفاكهة. ثمة ثلاثة احتمالات تؤخذ بالحسبان في ارتفاع انتاج CO_2. الاحتمال الأول ذو صلة بازدياد التخليق البيولوجي للبروتين متقارناً مع ازدياد استهلاك ATP وبالتالي تحريض التنفس المعزز. أما الثانـــي فيقوم على الفرضية التالية: بما أن حصيلة التنفس (QR) تزداد من 1 إلى 1.4-1.6 فإن المصدر

الإضافي لـ CO_2 ليس ناجماً عن التنفس بل عن نــزع كربوكسيل المالات والبيروفات، أي أن ثمة تحولاً من حلقة حمض الستريك إلى تدرك المالات. والاحتمال الثالث هو فك تقارن التنفس جزئياً من الفسفرة بتأثيرنازع تقارن مجهول.

ثمة مفاهيم جديدة تتضمن عوامل بنيوية تدعو لاقتراح أن نسيج الفاكهة يمتلك نشاطاً تركيبياً ضوئياً بارزاً الذي يرتبط عندئذ بقبط CO_2. يحدث في مستهل النضج ازدياد تشوش (تحطم) الصانعات الخضراء وغيرها من عضيات الخلية. يتناقص نشاط التركيب الضوئي ليتوقف تماماً في الأخير. وتطبق الحال نفسها من أجل فعاليات التركيب الأخرى. وتصبح عمليات التقويض المحفزة بالإنزيمات الهيولية مسيطرة. واستناداً إلى هذا الادراك، ينظر (*Phan وزملاؤه*، 1975) إلى الإياسية كمؤشر على النهاية الطبيعية لمرحلة ناشطة في التخليق والصيانة والبدء الفعلي لمرحلة تشيخ الفاكهة.

2.3.1.18 تغيرات المسارات الاستقلابية Changes in Metabolic Pathways

يمكن أن يحدث الانــزياح الاستقلابــي في العديد من الفواكه إبان النضج. فمثلاً، ثمة، أثناء نضج الموز، ارتفاع بارز في نشاطات الألدولاز والكربوكسيلاز وهكذا يبدو أن مسار ايمبدلن-مايرهوف، في هذه المرحلة من النضج، يصبح مسيطراً ويخمد مسار البنتوز – الفسفات.

يلاحظ تزايد في نشاط الإنزيم النازع لكربوكسيل المالات والبيروفات في التفاح أثناء المرحلة الإياسية. وينخفض النشاط مع تناقص انتاج CO_2، الأمر الذي يمكن أن يفسر التغير الذي يطرأ على RQ أثناء مرحلة الإياس. يزداد انتاج CO_2 بسرعة تفوق قبط O_2 الأمر الذي يجعل RQ تزيد على 1. كذلك فإن الانــزياح من حلقة حمض الستريك إلى تدرك المالات في التفاح ينعكس أيضاً بتأثير السترات والمالات في انتاج السكسينات. ومع تقدم النضج ينخفض انتاج السكسينات من السيترات إلى الصفر. ولعل ازدياد محتوى السكسينات بعد إضافة المالات في المرحلة البدئية للنضج هو تفاعل تلقيم راجع. كذلك يلاحظ في هذه الحال تناقصاً فيما بعد، مما يوحي بتغير أكبر في طرز الاستقلاب.

3.3.1.18 تغيرات المكونات الفردية Changes in Individual Constituents

1.3.3.1.18 السكريات Carbohydrates

تحدث أثناء نضج الفاكهة تغيرات مرموقة في جزء السكريات. فمثلاً، يستهلك نحو 20%، من السكريات المتاحة في الفترة ما بين الجنــي ومستهل التلف في التفاح.

وأثناء نمو ثمار التفاح على الشجرة، يرتفع المحتوى من النشا ثم يهبط إلى مستو مهمل عند بدء موسم الجنــي. ويبدو أن الهبوط ذو صلة بازدياد التنفس الإياسي. وعلى العكس من النشا، يرتفع المحتوى من السكر. وإلى جانب النشا ينبغي توفر مصادر أخرى للانقلاب إلى سكر. ويشير تناقص هيمي السيللوز إلى أنها قد تكون مصدراً إضافياً للسكريات.

يتوازى النشا في تناقصه في الموز مع تزايد المحتوى من الغلوكوز والفركتوز والسكاروز. ويحدث التخليق البيولوجي للسكر الأخير عبر مسارين اثنين:

$$UDPG + Fru\text{-}6\text{-}p \rightarrow UDP + Sac\text{-}6^F\text{-}P \rightarrow Sac + P_{in} \quad (1$$

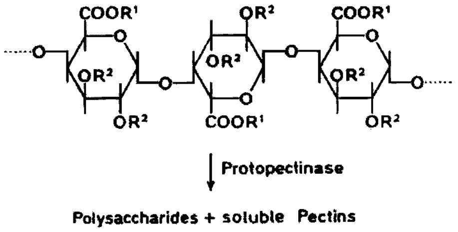
$$UDPG + Fru \rightarrow UDP + Sac \quad (2 \qquad (42.18)$$

يتدنــى محتوى الهيمي السيللوز من 9% إلى 1-2% (بالنسبة إلى الوزن الطازج)، وبالتالي فهي تقوم بدور خزان تموين في استقلاب السكريات. وهناك أيضاً انخفاض في محتوى السكر في الموز عقب مرحلة ما بعد الإياس.

تبدي أنواع الفواكه فروقاً بارزة لا يمكن تجاهلها. فمحتوى الحمض في البرتقال والجريب فروت يتدنــى أثناء النضج،

بينما يرتفع السكر، أما في الليمون فثمة ازدياد في محتوى الحموض. وفي الأجاص يحدث تناقص الأرابينانـز والسيللوز وعديدات السكريدات الأخرى أثناء النضج. وقد تأكد نشاط إنزيم السيللولاز في البندورة.

تحدث تغيرات معتبرة في نسب البكتين أثناء نضج الكثير من الفواكه (مثلاً الموز والحمضيات والفريز والمانغو والشمام والبطيخ). يتناقص الوزن الجزيئي للبكتين وإن ثمة تناقصاً في درجة المثيلة. ويتزايد تحول طليعة البكتين إلى الأشكال الذوابة. وطليعة البكتين وثيق الصلة بالسيللوز في منسج "مطرس" جدار الخلية. تتأسيل ثمالات حمض غالاكتورونيك عند مجموعات OH- في الموضعين 2 و3 ، أو ترتبط بعديد سكريد بشكل ليغنين ($R^1 = H$ وCH_3، عديد سكريد: أرابينان وغالاكتان وربما سيللوز ؛ $R^2 = H$، CH_3CO، عديد سكريد، ليغنين):



(43.18)

يربط البكتين الذائب بين البولي فينولات، مقلصاً تأثيرها اللاذع، وبالتالي يسهم في المذاق اللطيف للفاكهة الناضجة.

وثمة تناقص في البكتين الذواب يحدث في التفاح بعد التخزين المطول. يرتبط هذا التناقص بالقوام الطري والسهل التفتت. وتحدث تغيرات مماثلة في الكمثرى، لكن بسرعة أكبر، وبنـزع أشد للمثيل من البكتين. وبشكل عام، تنخفض درجة أسترة البكتين من 85% إلى نحو 40% أثناء نضج الكمثرى والدراق والأفوكادو. ويرجع هذا الانخفاض إلى ازدياد هام في نشاط كل من البولي غالاكتوروناز واستراز البكتين. وبما أن الارتفاع في حمض الغالاكتورونيك الحر مهمل، لذا يبدو أن تحرر حمض اليورونيك مرتبط بتحوله الآنـي عبر تفاعلات أخرى.

2.3.3.1.18 البروتينات والإنزيمات Proteins, Enzymes

بالرغم من ثبات المحتوى الكلي من النتروجين، ثمة ازدياد في محتوى البروتين في بعض أنواع الفواكه، يشير بشكل رئيسي إلى ازدياد التخليق البيولوجي للإنزيمات. فمثلاً أثناء نضج الفاكهة ثمة ازدياد في نشاط الهدرولاز (الأميلاز والسيللولاز والإنزيمات المحللة للبكتين، والإنزيمات المحللة للسكر، وإنزيمات حلقة حمض الستريك وناقلة الأميناز والبيروكسيداز والكاتالاز). توجد مثبطات الإنزيمات البروتينية التـي تثبط نشاط الأميلاز والبيروكسيداز والكاتالاز، في الموز والمانغو غير الناضجين، ويبدو أن نشاط هذين المثبطين يتناقص مع ازدياد النضج.

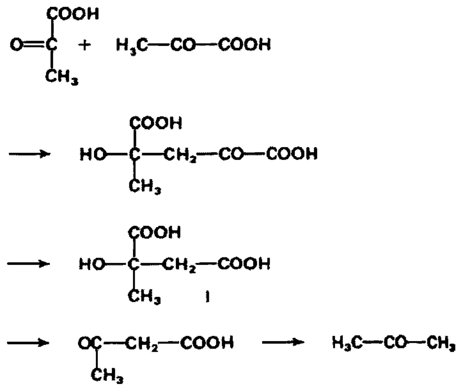
تمر النسبة $NADH/NAD^+$ أو النسبة $NADPH/NADP^+$ بنهاية أعظمية أثناء نضج الفاكهة. فمثلاً، تكون القيم من أجل المانغو 0.32-0.67 في المرحلة غير الناضجة و1.44-6.50 في مرحلة نصف النضج و0.57-0.93 في مرحلة النضج. ويحدث كذلك أثناء نضج الفاكهة انزياح في نسب الحمض الأمينـي وأجزاء الأمين لكن الانزياحات ليست متسقة وتتأثر بمرحلة نضج الفاكهة ونوعها.

3.3.3.1.18 الشحميات Lipids

ما يزال ما يعرف عن تغيرات جزء الشحميات قليلاً. وقد اكتشفت انزياحات في التركيب والمقادير، لاسيما في جزء الشحميات الفسفورية.

4.3.3.1.18 الحموض Acids

يتناقص محتوى الفاكهة من الحموض إبان النضج، ماعدا الليمون، كما ذكر سابقاً. وتتغير نسب مختلف الحموض، ففي التفاح الناضج يكون حمض الماليك هو الرئيسي، بينما يكون حمض الكونيك في التفاح اليانع غير الناضج هو المسيطر. ويمكن أن يختلف الحمض المسيطر في نسيج أية ثمرة فاكهة باختلاف نوع النسيج. فمثلاً تحتوي قشرة التفاح حمض الستراماليك (I، في الصيغة 44.18)، الذي يتشكل من حمض البيروفيك، ويمكنه أن ينتج الأسيتون عبر حمض أسيتو أستيك ويتكون الاسيتون بوفرة أثناء النضج:



(44.18)

كذلك فإن اصطناع حمض الأسكوربيك له أهميته، وهو يحدث في الكثير من الفواكه أثناء النضج (7.2.1.18).

5.3.3.1.18 الأصبغة Pigments

يرافق نضج الفاكهة، عادة، تغير في اللون. ويعزى الانتقال من الأخضر إلى لون آخر إلى تدرك اليخضور (الكلوروفيل) وظهور الأصبغة المخفية، يضاف إلى ذلك الدور الكبير الذي يلعبه اصطناع أصبغة أخرى. مثلاً، يزداد كثيراً محتوى البندورة من الليكوبين أثناء النضج. وينطبق الشيء ذاته على محتوى الحمضيات والمانغو من أشباه الكاروتين. ويتعزز تشكل الأنتوسيانين عادة بالضوء.

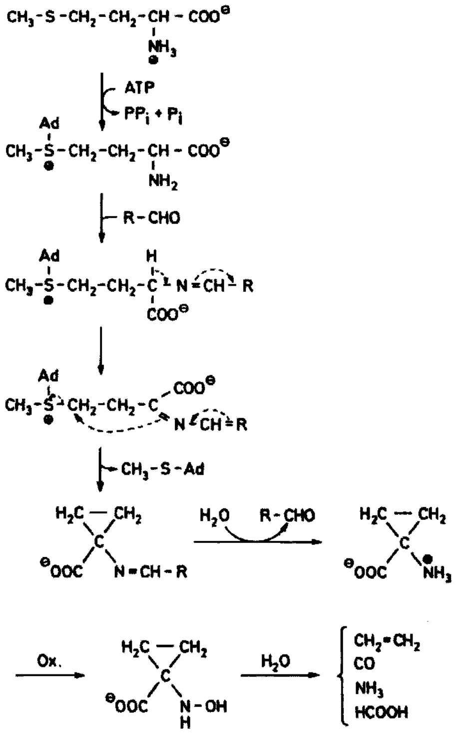
6.3.3.1.18 مركبات الرائحة Aroma Compounds

تتكون مركبات الرائحة النمطية أثناء نضج الفاكهة. ففي الموز، مثلاً، تتكون مقادير لايستهان بها من المركبات المتطايرة في فترة لاتزيد على 24 ساعة بعد انقضاء مرحلة الإياس. ويتأثر تنامي الرائحة بالعوامل الخارجية كدرجة الحرارة وتغيراتها في الليل / النهار. فالموز ينتج في تعاقب الليل / النهاربرتابة 20°م/ 30°م، نحو 60% من المواد المتطايرة أكثر منه إذا بقي في درجة حرارة ثابتة 30°م. قد نوقش اصطناع مواد الرائحة في الفقرة (2.3.5).

4.1.18 النضج كما تؤثر فيه العوامل الكيميائية Ripening as Influenced by Chemical Agents

1.4.1.18 الايثيلين Ethylene

يتقارن نضج الفاكهة مع التخليق البيولوجي للايثيلين:



(45.18)

ويزداد الايثيلين بسرعة ولكن بشكل مختلف في حالة الفاكهة الإياسية. يعرض الجدول 35.18 قيم الايثلين الأعظمية لبعض أنواع الفاكهة. إلا أن الفاكهة غير الإياسية لا تنتج إلا القليل من الايثيلين (الجدول 35.18). يزيد هذا المركب الغازي في نفوذية الأغشية وبالتالي قد يسرع الاستقلاب ونضج الفاكهة. فمع فاكهة المانغو، على سبيل المثال، أمكن إيضاح أن الايثيلين يحرض، قبل مرحلة الإياس، إنزيمات التأكسد والإنزيمات المحلمهة (الكاتالاز والبيروكسيداز والأميلاز) كما يعطل مثبطات هذه الإنزيمات.

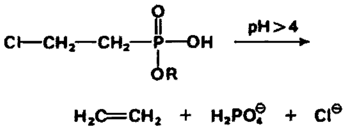
الجدول 35.18: إنتاج الايثيلين في نضج الفاكهة

	الفاكهة	الايثيلين (ميكروغرام /ل)
القمة في الإياس	الأفوكادو	500
	الموز	40
	المانغو	3
	الأجاص	40
	البندورة	27
حالة الاستقرارغير الإياسية	الليمون	0.2-0.2
	البرتقال	0.3-0.1
	الأناناس	0.4-0.2

تستجيب الفواكه الإياسية وغير الإياسية بشكل مختلف الواحدة عن الأخرى تجاه الايثيلين الخارجي (الشكل 10.18). وعلى حسب سوية الايثيلين، يبدأ ازدياد التنفس أبكر في الفواكه الإياسية غير الناضجة، إلا أن قمته الأعظمية تظل بدون تأثير. وعلى العكس، ثمة ازدياد في سرعة التنفس في الفواكه غير الإياسية في كل مرحلة نضج، وهي تعتمد بوضوح على تركيز الايثيلين.

اقترح مسار التفاعل 45.18 للتخليق البيولوجي للايثيلين (R–CHO: فسفات البيريدوكسال ؛ Ad : أدينوسين).

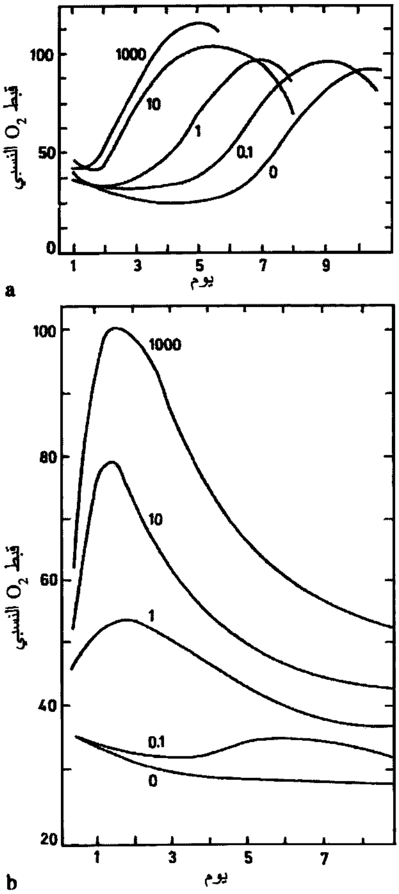
يستخدم الايثيلين والمركبات القادرة على تحريره في شروط ملائمة، تجارياً، لتعزيز عملية النضج. ثمة عدة أنواع معروفة من هذه المركبات، من أمثلتها، 2–كلوروايثيل حمض الفسفونيك (ايثيفون؛ $R = H$ أو $CH_2–CH_2Cl$) (الصيغة 46.18).



(46.18)

يؤدي استخدام الايثيلين قبل جنـــي الفاكهة (كما في الأناناس والتين والمانغو والبطيخ والشمام والبندورة) إلى نضج أسرع وأكثر اتساقاً. أما استخدامه بعد جنـــي الفاكهة فيسرع النضج (مثلاً في الموز والحمضيات والمانغو). يمكن للايثيلين أن يحرض التبرعم في نبات الأناناس ويسهل انفصال الفاكهة ذات النوى والزيتون. كذلك يمكن تحقيق تساقط أوراق نبات الكرمة.

لايزيد البروبيلين في نشاطه على 1% من نشاط الايثيلين. يسرع غاز الاستيلين أيضاً النضج لكنه يحتاج في ذلك إلى تراكيز أعلى.



الشكل 10.18: تأثير الايثيلين في تنفس الفاكهة. (a) إياسي، (b) غير إياسي. تشير الأرقام على المنحنيات إلى تركيز الايثيلين في الهواء، جزء في مليون ppm (بحسب *Biale*, 1994)

2.4.1.18 العوامل المضادة للتشيخ Anti-Senescence Agents

تقوم طريقة الحفاظ على الفاكهة طازجة، على إبطاء النضج، بالتخزين في البارد (5.1.18) مع/أو بمضافات تثبيط تشكل الايثيلين أو تأثيره.

1.2.4.1.18 عديدات الأمين (البولي أمينات) Polyamines

تنتمي بولي أمينات البوترسين (بوتان-1-4-ثنائي الأمين)، والسبرميدين [N-(3-أمينوبروبيل)بوتان-4,1-ثنائي أمين] والسبرمين [N,N'-ثنائي-(3-أمينوبروبيل)-بوتان-4,1-ثنائي أمين] إلى مجموعة العوامل المضادة للتشيخ الموجودة طبيعياً. وهي تزداد أثناء الطور المبكر لنمو الفاكهة، عندما يجري الانقسام الخلوي الشديد، وبغض النظر عن بعض الاستثناءات، تتناقص أثناء النضج. أظهرت الدراسات أن معالجة الفاكهة بالبولي أمينات تؤدي إلى إبطاء انتاج الايثيلين والتنفس، الذي بدوره له تأثيره الايجابي في كل من ثبات نسج الفاكهة ولونها.

2.2.4.1.18 1-ميثيل حلقي البروبين 1-Methylcyclopropene (MCP)

نظراً للتماثلات البنيوية، يرسو MCP على البروتينات المستقبلة طلباً للايثيلين، ويسبب فقد نشاطها. لايتغير لون التفاح والكمثرى (الأصناف الحساسة) ومنسوجها (قوامها) أثناء أشهر التخزين في البارد. كذلك يبقى محتوى السكر ثابتاً، بينما يزداد محتوى الحمض. يستخدم غاز MCP الممتز على الديكستران في معالجة الفاكهة. يتحرر MCP بإضافة الماء، أما التراكيز المستخدمة فهي في المجال 300-1000 جزء من مليون.

5.1.18 تخزين الفواكه Storage of Fruits

1.5.1.18 التخزين في المبرد Cold Storage

تعتمد شروط تخزين الفاكهة من حيث ملاءمتها واستمرارها على النوع والجودة. والشروط الشائعة الأكثر استخداماً هي -1°م إلى +2°م في رطوبة نسبية 80-90%. ويتباين زمن التخزين من 4-8 شهراً من أجل التفاح، و2-6 شهراً من أجل الكمثرى، و2-3 شهراً من أجل العنب و1-2 أسبوعاً من أجل الفريز وتوت العليق، و4-5 يوماً من أجل الكرز. يتطلب التخزين تهوية جيدة. ويقترن عادة تدوير الهواء بالتنظيف لإزالة الايثيلين، وهو المادة المتطايرة المعززة لنضج الفاكهة. يحدث أثناء تخزين الفاكهة فقد في الوزن نتيجة فقد الرطوبة بنسبة 3-10%.

الجدول 36.18 تركيز O_2 الأصغري وتركيز CO_2 الأعظمي في جو تخزين الفاكهة (درجة الحرارة 0-5 م°)

الفاكهة	تركيز O_2 الأصغري (%)	تركيز CO_2 الأصغري (%)
الكمثرى	1-2	2
التفاح والكيوي	1-2	5
الدراق والخوخ		
الأناناس	2	10
الكرز الحامض	2	15
الحمضيات	5	10

2.5.1.18 التخزين في الجو المحكوم/ المعدّل Storage in a Controlled (Modified) atmosphere

يطبق هذا الاصطلاح على الجو الذي يحتوي تركيزاً من الأكسجين أدنى منه في الهواء وتركيزاً من CO_2 أعلى. يعرض الجدول 36.18 الشروط العامة لتخزين كثير من الفواكه. والهام من أجل كل نوع من الفاكهة الحفاظ على الجو المحكوم في

شروطه الأمثل. مثلاً، يسرع تركيز O_2 العالي نضج الفاكهة، بينما يسببُ التركيز الشديد الانخفاضِ بتركيز O_2 انتاج CO_2 بتركيز عال. يعزز تركيز CO_2 العالي كثيراً تحلل السكريات، مما قد يسبب بضياع النكهة نتيجة تشكل الأسيت ألدهيد والايثانول، ويمكن أيضاً حدوث تبدل اللون.

2.18 منتجات الفاكهة Fruit Products

دفع عمر الخزن القصير لأغلب الفواكه، والحاجة المتكررة لتخزين الفائض من الفواكه ونشرها لفترات مطولة وبخاصة في موسم الجنـــي تطوير العديد من العمليات التـــي تعطي منتجات أطول عمراً وأكثر ثباتاً.

1.2.18 الفواكه المجففة Dried Fruits

كما هي الحال مع الكثير من منتجات الأغذية الأخرى، تؤدي إزالة الرطوبة من الفواكه بعملية تجفيف مناسبة إلى منتج يكبح فيه نمو الجراثيم، وبمعالجة مسبقة ملائمة يجري تعطيل القدر الأكبر من الإنـــزيمات. ولعل تجفيف الفواكه هو الطريقة الأقدم في الحفظ. كانت في البدء تنجز بطرائق بدائية (نشر الفاكهة في الهواء الساخن الآتـــي من الموقد أو الفرن)، وبالتالي الحصول على "منتجات مقمّرة" غامقة اللون. ومايزال التجفيف في الشمس عملية شائعة في بلدان نصف الكرة الأرضية الجنوبـــي وفي البلدان الاستوائية للحصول على شرائح التفاح الجفيفة أو المشمش أو الدراق أو الكمثرى أو الثمار الاستوائية كالتمر والتين والزبيب. ينجز عادة تجفيف مسبق تحت أشعة الشمس والتجفيف الاضافي في الحرارة الصنعية في منشآت خاصة للتجفيف. وتتراوح درجة الحرارة في غرف التجفيف، سواء أكانت مستوية أم على شكل أنفاق بين 75°م (للهواء الداخل) و65°م (للهواء الخارج) في رطوبة نسبية 15-20%. ويتصف التجفيف تحت الفراغ في 60°م بأنه لطيف بشكل خاص.

تنقى الفاكهة وتنظف وتشذب بعناية وتجري معالجتها المسبقة بطرق مختلفة: تقشر الفاكهة من التفاحيات (التفاح والكمثرى) في البدء ميكانيكياً وتنـــزع منها النوى والأقماع (حيز البذرة). تقطع بعدئذ ثمار التفاح إلى شرائح بثخانة 5-7 ملم ثم تجفف في حلقات (المردود يساوي 10-20% من الوزن الطازج غير المقشر). وتستخدم المعالجة بالسلفيت لمنع الاسمرار أثناء المعالجة والتخزين. يحول حمض الكبريتـــي دون حدوث تفاعلات الاسمرار بنوعيها الإنزيمي واللاإنزيمي، ويثبت فيتامين C ويمنع التلوث الجرثومي أثناء تخزين المنتج النهائي. كما يصار أيضاً لاستخدام محاليل ممددة من حمض السيتريك لمنع الاسمرار. ويسخن الكمثرى بشكليه، كاملاً أو شرائح، بالبخار لتحقيق مظهر شفاف، ثم يجفف بعدئذ في 60-65°م، ليعطي مردوداً يبلغ 13-14% من الوزن الطازج.

أما الفواكه ذات النوى التـــي تجفف عادة فهي الخوخ /البرقوق والدراق والمشمش. يغطس الخوخ في البدء مدة 5-15 ثانية في محلول مخفف ساخن من هدروكسيد الصوديوم أو في 0.7% من محلول مائي من كربونات البوتاسيوم، ثم يغسل بالماء ويجفف في 70-75°م أو يجفف بتعريضه لأشعة الشمس. وكثيراً ما تشقق قشور ثمار الخوخ لتسهيل التجفاف. تعرض ثمار الخوخ الجافة، في عملية إضافية، إلى البخار في 80-85°م فترة قصيرة، وذلك لتنظيفها وإعطاء ثمار سوداء السطح صقيلة. يبلغ مردود الخوخ المجفف 25-30% عند محتوى من الرطوبة لايزيد على 19%. يعامل المشمش والدراق، على التناوب، بالماء البارد ثم الساخن ثم تقسم الثمار كل إلى نصفين وتخلص من النوى ثم تجفف الفاكهة إما تحت أشعة الشمس أو في منشآت تجفيف في 65-70°م. ويعتمد المردود على حجم حبة الفاكهة وهو يتراوح بين 10-15%. تشيع المعالجة بـــ SO_2 (حمض الكبريتـــي) مع المشمش والدراق. أما الكرز فيأتـــي في مرتبة أقل من حيث أهميته كثمار مجففة. تجفف ثمار الكرز ببطء مع الأخذ بعدد من جوانب الحذر بغية تحاشي الفقد الكبير في الرائحة.

يعد العنب أكثر أنواع الثمار العنبية المجففة. والزبيب ذو اللون الغامق هو عنب مجفف يحتوي بذوراً أما (السلطانة) فهو نوع الزبيب بلا بذور ذو لون فاتح. أما الكشمش فهي أصغر حجماً من النوعين السابقين وذات لون داكن وتحوي أو لا تحوي بذوراً. تشتمل معالجة الزبيب السطحية، باستثناء الكشمش، على استعمال أحادي الغليسريدات المؤستلة وذلك لتحاشي الالتصاق أو التقرّص (التكتل).

الجدول 37.18: تركيب بعض أنواع الفواكه المجففة (غ/100غ من الجزء الصالح للأكل)

الفاكهة	الرطوبة	المركبات الحاوية N (N×6.25)	الشحميات	السكريات المتاحة	الألياف	المعادن	فيتامين C
المشمش	17.6	5.0	0.4	48	17.7	3.5	0.011
التمر	20.2	1.9	0.5	65	8.7	1.8	0.003
التين	23.7	3.5	1.3	55	12.9	2.4	0.005-0
الدراق	24.0	3.0	0.6	53	12.8	3.0	0.017
الخوخ/برقوقة	24.0	2.3	0.6	47	17.8	2.1	0.004
الزبيب	15.7	2.5	0.5	68	5.2	2.0	0.001

يعرض الجدول 37.18 تركيب بعض الفواكه المجففة. وتعد الفواكه المجففة غنية بما لا يقاس بالحريرات، وهي مصدر ثرّي بالمعادن. من بين الفيتامينات التـي توجد في الفواكه المجففة، يبقى كل من β-كاروتين وفيتامينات -B سليمين على حالهما، بينما يفقد الجزء الأكبر من فيتامين C. وتؤدي المعالجة بالسلفيت إلى تخريب فيتامين B_1. لكن يبقى للفاكهة لونها ومحتواها من فيتامين C الذي يثبت.

2.2.18 الفواكه المعلبة Canned Fruits

أصبح التعقيم الحراري للمعلبات والأوانـي الزجاجية من أكثر العمليات أهمية في حفظ الفواكه، وذلك منذ منتصف القرن التاسع عشر.

وتنقى الثمار المناسبة للتعقيم بالحرارة من بين الثمار الغنية بالرائحة والسليمة وغير زائدة النضج. ولا يطبق التعليب الطاهر (المعقم) إلا مع هريس الفاكهة. وأكثر الفواكه المعلبة استعمالاً هي الفواكه ذات النوى والكمثرى والأناناس والتفاح (عادة بشكل مدهوك التفاح). أما تعليب الفريز والعنب البري فهو أقل شيوعاً.

تنتج الفواكه المعلبة بشكل واسع في الصناعات الغذائية وكذلك في المنازل. يُخلص الكرز من نواه الصلبة ومن سوقه، وتقسم ثمار المشمش والكمثرى والدراق والخوخ إلى أنصاف، وتزال نواها الصلبة وبذورها، وتزال أقماع ثمار الفريز، وكذلك سوق ثمار الكشمش الأحمر والعنب البري، ويقشر التفاح والكمثرى ويقطع إلى شرائح. وقد طورت آلات خاصة لهذه العمليات. وما خلا بعض الفواكه (توت العليق والعنبية السوداء) فإن جميع الفواكه تغسل أو تشطف بالماء. ويقشر المشمش بسهولة بعد المعالجة بالقلوي في 65°م. أما الفواكه التـي تعقم بدون تقشير، مثلاً، البرقوق والخوخ الأصفر، فتشقق قشورها في البدء وذلك لمنع انفجارها بعدئذ. وللحيلولة دون فقد الرائحة ولمنع الطفو في الآنية المعلبة، تغطس الفواكه التـي تنكمش بشدة (كالكرز والخوخ الأصفر والفريز والتوت البري)، قبيل تعليبها، في محلول من السكر ساخن بتركيز 30% ثم تغطى بعدئذ بمحلول سكري يعادل تركيزه ضعفي تركيز المحلول النهائي المطلوب في أوعية التعليب. ثم تغلق الآنية أخيراً تحت الفراغ في درجة الحرارة 77-95°م ولمدة 4-6 دقائق، وعلى حسب نوع الفاكهة المعلبة، تعقم بعدئذ حرارياً في الشروط اللازمة. فمثلاً، يعقم وعاء معلب من الفريز بحجم 1 ليتر في حمام من الماء الغالي في 100°م مدة 18 دقيقة، بينما تسخن الكمثرى والمشمش والدراق في 100°م مدة 22 دقيقة. وتعد إضافة حمض الأسكوربيك وحمض السيتريك لتثبيت اللون، وأملاح الكلسيوم للحفاظ

على ثبات القوام من الاجراءات المعتمدة مع الفواكه المعلبة التـــي تستهلك كحلوى.

تنتج الفواكه المعلبة التـــي تستخدم في منتوجات الخبز والحلويات والملبس بالطريقة السابقة ذاتها، إلا أنها تغطى بالماء بدلاً من المحلول السكري.

3.2.18 الفواكه العميقة التجميد Deep-Frozen Fruits

تجمد الفواكه وتخزن كمنتج نهائي أو تهيئة للعمليات اللاحقة. ومن الأهمية بمكان اختيار أنواع الفاكهة المناسبة وفي مرحلة النضج الأمثل. ويعد كل من الأناناس والتفاح والمشمش والجريب فروت، والفريز والكرز الغامق اللون فواكه مناسبة. أما الفواكه ذات اللون الفاتح من الكرز والعنب والأنواع الاستوائية وتحت الاستوائية فهي غير مناسبة إلا بقدر محدود.

ومن الأهمية بمكان التبريد السريع (درجة حرارة الهواء ≥ -30م°، زمن التجميد نحو 3ساعة) لتحاشي نمو الجراثيم، وانـــزياحات التركيز الكبيرة في نسج الفاكهة، وتشكل بلورات من الجليد كبيرة تسبب تخريب بنية النسيج. وتستخدم عادة مرحلة السلق قبيل التجميد، مع القليل من أنواع الفاكهة، كالكمثرى وأحياناً التفاح والمشمش والدراق. وتغطى بعض أنواع الفاكهة قبيل التجميد بـــ 30-50% من محلول السكر أو بالسكر الصلب الحبيبـــي (جزء واحد لكل 4-10 أجزاء وزناً) ثم تترك إلى أن تنفصل العصارة. في كلتا الحالتين يستبعد الأكسجين، ويمنع الاسمرار الإنـــزيمي، ويتحقق حفظ أفضل لقوام الفاكهة ورائحتها، وتشيع إضافة حمض الأسكوربيك وحمض الليمون.

تخزن الفواكه المجمدة في -18 إلى 24م° وتبقى صالحة لمدة عامين إلى أربعة أعوام.

4.2.18 فواكه "الروم" والفواكه في قطر السكر، إلخ Rum Fruits, Fruits in Sugar Syrup, etc

تنتج فواكه الروم بنقعها في سائل كحولي مخفف بوجود مقدار كاف من السكر.

وتحضر الفواكه التـــي تحفظ في الخل، كالكمثرى والخوخ، بأن تسلق في خل النبيذ ثم تحلى بالسكر وتتبل بالقرفة والقرنفل.

وتحفظ الفواكه في قطر السكر بعد أن تحضر بمعالجتها نيئة أو مسبقة الطبخ، أو جزءاً منها (يمكن أن يكون مسبق الطبخ تحت الفراغ) بمحلول من السكروز الشديد التركيز يحتوي أيضاً قطر النشاء. يضاف النشاء لتعزيز شفافية المنتج ونعومته وسهولة تناوله. وملبس قشور الليمون أو البرتقال هي أمثلة على هذا النوع من المنتجات.

توفر الأنواع الأخرى منتجات وسطية تعالج لاحقاً لإعطاء المربيات والحلوى من الفاكهة: االفاكهة المطلية (يغسل هذا النوع من الفاكهة ويعامل بمحلول سكري يحتوي الصمغ العربـــي ثم تجفف بعدئذٍ في 30-35م°) أو الفاكهة الملبسة؛ وفيها تغطس الفاكهة بعد تجفيفها وطليها في محلول سكري مركز ثم تجفف لإعطاء القشر الملبس. ومن أنواع المنتجات الأخرى الفاكهة المبلورة وفيها تلف الفاكهة المجففة والمطلية فوق السكر الحبيبـــي أو سكر الملبس، ثم تخضع لتجفيف إضافي. ولتحقيق مظهر لماع صقيل، تعرض للبخار فترة وجيزة.

5.2.18 لب الفاكهة وروبتها Fruit Pulps and Slurries

يتصف لب الفاكهة بأنه غير صالح للاستهلاك المباشر. ويكون اللب بشكل روبة فاكهة طازجة، أو بشكل قطع من الفاكهة كاملة أو مقسومة، وأحياناً يثبت بإضافة المواد الكيميائية الحافظة. والحد الأدنـــى للمادة الجافة في مختلف أنواع لب الفاكهة هو 7-11%. وفي انتاج اللب، تعرض الفاكهة، بعد غسلها في غسالات خاصة، إلى البخار بلطف في قدور (معقم) للطبخ المسبق أو في أنابيب بخار. أما روبة الفاكهة فهي منتج متوسط ،وليست مناسبة للاستهلاك المباشر. وتماثل خطوات

إنتاجها تلك التـــي تستعمل مع اللب، إلا أن ثمة خطوة إضافية هنا : الترويب والتصفية، أي إمرار الروبة عبر مناخل .يمكن حفظ كلا النوعين، اللب والروبة، مجمدين.

6.2.18 المرملاد والمربي والهلامات Marmalades, Jams and Jellies

1.6.2.18 المربيات Marmalades

المرملاد منتج قابل للنشر محضر من لب الحمضيات أو روبتها أو عصيرها أو المستخلص المائي منها أو قشورها مع السكر. ينبغي أن يحتوي (1كغ) من المنتج 200غ على الأقل من الفاكهة الحمضية (75غ منها من غلاف الثمرة الداخلي endocarp) و 60% وزناً مادة صلبة ذوابة. وإضافة بكتين الفاكهة والنشاء أمر معهود.

ولتحضير المرملاد تغلى الفاكهة الطازجة، أو المركبات المتوسطة، كاللب أوالروبة، في قدر مفتوح في الضغط الجوي (تصل درجة الحرارة إلى 105°م) أو في وعاء مغلق تحت ضغط مخفف (65-80°م) مع إضافة السكر (عادة يضاف على دفعتين). بشكل عام تجرى العملية الثنائية على مستوى صناعي. تستعاد.مواد الرائحة من البخار وتعاد بشكل متكاثف قبل التعبئة. يجري التحكم آلياً بالمحتوى من المادة الصلبة والـــ pH أثناء الغليان. وتضاف مكونات أخرى (عوامل التهلم وقطر النشاء والحموض) قبل انتهاء التعقد بالغليان. تعين نهاية الغليان بمقياس انكسار (يستغرق عادة الغليان نحو 15-30 دقيقة) يصب عندها المرملاد الساخن (70-75°م) في الأوعية المناسبة.

2.6.2.18 المُربـــى Jams

يصنع المربـــى كما يصنع المرملاد ويحضر عادة من نوع واحد من الفاكهة، ويغلظ قوامه بالغليان والتحريك المستمر للفاكهة الكاملة أو المقطعة شرائح، أو المادة النيئة الطازجة المخزنة أو لب الفاكهة. ويحضر المربـــى العادي من روبة الفاكهة بالغليان تحت التفريغ في 65-80°م، مما يوفر ميزة الحفاظ على الرائحة واللون. أما السلبيات فهي غياب انقلاب السكروز والتكرمل المتدنـــي. تنتج هذه التفاعلات النكهة المميزة لأنواع المربـــى المحضر بالغليان في قدر مفتوح (T: 105°م). يعرض الجدول 38.18 تركيب بعض أنواع المربـــى التجارية. تعدل قيمة pH الأمثل اللازمة للتهلم وهي 3، بإضافة واحدٍ من هذه الحموض: حمض اللاكتيك أو حمض السيتريك أو حمض الطرطريك، عند اللزوم.

الجدول 38.18: تركيب مختلف أنواع المربـــى (متوسط القيم %)

نوع المربـــى	الرطوبة	السكر الكلي	الحمض الكلي[a]	الرماد	ألياف غذائية
الفريز	35.0	58.7	0.89	0.23	0.80
المشمش	36.9	51.3	1.14	0.28	0.60
الكرز	36.3	57.3	1.26	0.28	0.50
التوت الأسود	34.2	58.0	0.37	0.24	1.20
توت العليق	35.9	54.6	1.03	0.23	1.20
العنبية(عنب الدب)	35.1	55.8	0.60	0.22	0.37[b]
الكمثرى/البرقوق	31.1	59.1	0.42	0.24	0.43[b]

[a] مجموع حمضي الماليك والسيتريك

[b] البكتين بشكل بكتات الكلسيوم

3.6.2.18 الهلامات Jellies

الهلامات هي محضرات قابلة للنشر غروية تصنع من عصير الفاكهة الطازجة أو مستخلصها المائي بالغليان مع السكر. ويضاف بكتين الفاكهة (0.5%) بشكل بكتات الكلسيوم وحمض الطرطر أو حمض اللبن (0.5%). عموماً ينبغي أن يكون

المحتوى من الماء 42% والمحتوى من السكر بين 50% إلى 70%. يغلى العصير في قدور مفتوحة أو في أخرى مغلقة تحت الفراغ مع السكر (نحو نصف وزن الفاكهة) والبكتين إذا كان ضرورياً والمواد الآنفة الذكر.

يقشد الزَّبَد بحذر، ويخضع المزيج إلى مزيد من الغليان حتـــى يصل محتواه من الرطوبة نحو 42%.

7.2.18 صلصة الخوخ (جبنة دامسون) Plum Sauce (Damson Cheese)

تنتج صلصة الخوخ بتعقيد لب الفاكهة الطازجة أو روبة الفاكهة بالغليان. كذلك يمكن استخدام الخوخ المجفف. لا يحتوي المنتج عادة السكر المضاف، إلا أنه تنتج أنواع من المنتج المحلى أو منتجات مع مضافات من مكونات أخرى. ينبغي أن تكون نسبة المادة الصلبة الذوابة على الأقل 60% وزناً.

8.2.18 عصير الفاكهة Fruit Juices

يحضر عصير الفاكهة عادة مباشرة من الفاكهة بالوسائل الميكانيكية وكذلك من مركزات العصير (راجع 10.2.18) بالتخفيف بالماء. يبلغ محتوى المادة الصلبة عادة نحو 5-20%. تستهلك العصائر كما هي، أو تستخدم كمنتجات متوسطة، مثلاً، في انتاج الشرابات والهلامات وشراب الليمون والمشروبات الروحية بعصير الفاكهة أو ملبسات الفاكهة. يخضع انتاج عصير الفاكهة في أغلب البلدان إلى أحكام القانون.

الجدول 39.18: الاستهلاك الفردي لعصير الفاكهة في ألمانيا (2004)

المنتج	المقدار (ليتر)
عصير التفاح	**12.8**
عصير البرتقال	**8.9**
عصير متعدد الفيتامينات	**3.8**
عصير العنب	**1.3**

يحلى عصير الفاكهة المحضر من الحمضيات عادة بإضافة السكروز، أو الغلوكوز، أو الفركتوز. والعصير الذي يستعمل في استخدامات أخرى يحتوي المواد الحافظة لمنع التخمر وبعض العصير من العنبيات berries والفاكهة ذات النوى، لاتصلح للاستهلاك المباشر بسبب محتواها العالي من الحمض. وتعطي إضافة السكر ثم التخفيف بالماء شرابات الفاكهة والنبيذ الحلو العصير (راجع 9.2.18). استقر الاستهلاك الفردي من الشرابات وعصير الفاكهة، في ألمانيا، منذ 1990، عند 40 ليتراً. وفي حالة عصير الفاكهة يعرض الجدول 39.18 أنواع عصير الفاكهة الرئيسية المستهلكة من قبل الفرد الواحد.

الجدول 40.18 تركيب عصير الفواكه والمشروبات (غ/ل)

	السكر الكلي	الحموض المتطايرة	الرماد	الحموض الكلية[a]	فيتامين C
عصير التفاح	102-72	0.25-0.15	3.1-2.2	1.4	0.03-0
عصير العنب	180-120	–	3.2-2.1	11.7-3.6	0.02-0.017
شراب الكشمش الأسود	145-95	–	3.2-2.25	12.75-9.15	0.56-0.2
عصير توت العليق	69.6-2.7	–	5.2-4.1	–	0.49-0.12
عصير البرتقال	110-60	0.13	4.0-2.2	18-5	0.86-0.28
عصير الليمون	40.8-7.7	–	4.3-3.0	83.3-42	0.63-0.37
عصير الجريب فروت	83-50	0.16	5.6-2.5	27-5	0.5-0.25

[a] محسوبة كمجموع حمض الماليك وحمض السيتريك (وحمض الطرطريك في حالة عصير العنب)

يعرض الجدول 40.18 تركيبا بعض من أنواع العصير والمشروبات. يُحضر العصير متعدد الفيتامينات من البرتقال وعصير التفاح مضافاً إليها روبة الموز وفاكهة الآلام والمانغو والأناناس والبابايا إلى جانب مزيج من فيتامينات C و E و B_1، وحمض

الفوليك والنياسين وحمض البانتوثينيك.

يتضمن انتاج عصير الفواكه الخطوات التالية: تحضير الفاكهة والاستخلاص والمعالجة وحفظ العصير.

1.8.2.18 تحضير الفاكهة Preparation of the Fruit

يشتمل تحضير الفاكهة على الغسل والشطف والتشذيب، أي استبعاد الفواكه الفجة والرديئة، ثم تنـزع النوى والبذور وسوقها وأعوادها وأقماعها. ينجز تفتيت الفاكهة ميكانيكياً في مطاحن أو حرارياً بالتسخين (يحدث التشطر الحراري عند 80°م) أو بالتجميد (إلى مادون -5°م). يمكن زيادة المردود بنسبة تصل إلى 90% بتدرك البكتين إنزيمياً ("تخمر الهريسة"، لاسيما الفواكه ذات النوى والعنبيات)، أو باللجوء إلى إجراءات مثل الأمواج فوق الصوتية أو إنشاء المسامات كهربائياً. تقوم الطريقة الأخيرة على إخضاع المادة النيئة إلى تفتيت أولي، ماتلبث بعدها الخلايا أن تفتح بوساطة النبضات الكهربائية من حقول عالية الشدة، مثلاً 2-5 كيلوفولط/سم.

2.8.2.18 استخلاص العصير Juice Extraction

ينجز استخلاص العصير بعمليات مستمرة أو غير مستمرة أو عمليات كالترشيح أو الاستخلاص تحت الفراغ.

يهضم نسيج الفاكهة قبل عصرها بالإنزيمات المحللة للسيللوز أو المحللة للبكتين في الدرجة 50°م كل ذلك يؤدي إلى زيادة المردود. وهكذا يمكن بهذه الطريقة تحويل الفاكهة، لاسيما ذات القوام الطري، مباشرة إلى عصير قابل للشرب دون إضافة الماء حسب المخطط: تحضير – غسيل – هرس – معالجة بالإنزيم – ترشيح – تعقيم – تعبئة.

3.8.2.18 معالجة العصير Juice Treatment

تشتمل خطوة معالجة العصير على التنقية والتصفية، أي إزالة العكر والتثبيت لمنع مزيد من العكر. تشتمل الخطوة السالفة عادة على المعالجة بالإنزيمات، المحللة للبكتين بشكل خاص، وعند الضرورة نزع النشاء والبولي فينول (عديدات الفينول) باستخدام الهلام لوحده أو مصحوباً بحمض السيليسك الغروي أو التانين، أو البولي فينيل البيروليدون. تزال أخيراً البروتينات بالامتزاز على البيلون (البنتونايت).

تنجز تصفية العصير بالترشيح عبر صحائف مسامية أو عبر طبقات من السيللوز أو من الأسبستوس أو من الكيزلغهر kieselguhr، أو بالتنبيذ.

وبما أن انتاج العصير يعطي عصيراً مشبعاً جداً بمركبات شديدة الحساسية تجاه أكسجين الهواء كان لابد من استبعاد الهواء، ويتحقق ذلك بخطوة تفريغ أو بقرقرة العصير بغاز خامل كيميائياً، مثل غاز N_2 أو غاز CO_2.

تنتج عصائر الفواكه (باستثناء عصير الحمضيات) بشكل سوائل شفافة، مصفاة، بالرغم من وجود بعض أنواع العصير العكرة، لذا كان لابد من اتخاذ الترتيبات اللازمة لانتاج عصير بمعلقات عكر ثابتة. ويتحقق ذلك مع عصير الفاكهة ذات النوى، بمعالجة قصيرة بمستحضرات بولي غالاكتوروناز التـي تمتلك نشاط استراز بكتين منخفضاً وهي التـي تتدرك فيما بعد جزئياً وبالتالي تثبت المكونات اللازمة للعكر. أما عصير الحمضيات (الليمون والبرتقال والجريب فروت) فيعالج حرارياً لتعطيل استراز البكتين الداخلية المنشأ، والتـي لولا ذلك، كانت ستعطي حمض البكتيك الذي يمكنه التكدس والتندف بوجود أيونات Ca^{2+}. لكن نظراً لأن المعالجة الحرارية تخرب رائحة الفاكهة، لذلك يفضل استخدام بولي غالاكتوروناز. يسبب هذا الإنزيم تدرك حمض البكتيك إلى حد يتوقف عنده التندف بوجود الكاتيونات الثنائية التكافؤ.

4.8.2.18 الحفظ Preservation

وأخيراً تشتمل خطوة حفظ عصير الفاكهة البسترة والحفظ بالتجميد والخزن تحت جو خامل، أو التركيز (راجع 10.2.18) والتجفيف (راجع 12.2.18).

تقتل البسترة النبيت الجرثومي وتعطل الإنـــزيمات لاسيما أوكسيداز الفينول. وبما أن زمن تسخين مطول هو عامل حاسم في الجودة، لذا تفضل المعالجة الحرارية قصيرة الأمد العالية درجة الحرارة، باستخدام المبادلات الحرارية ذات الصفائح (العصير الصافي 85-92°م، 10-15 ثوان؛ روبة الفاكهة حتـــى 105°م وحتـــى 30 ثانية) متبوعاً بتبريد سريع. يحفظ العصير في خزانات عقيمة. وقد تؤدي عمليات التعبئة للتسويق إلى عودة الاحتشاء (أو الخمج) لذلك ثمة حاجة إلى عملية بسترة ثانية، ويتحقق ذلك بتعبئة العصير المسخن في أوعية مسبقة التسخين، أو تسخين الأوعية المملوءة والمختومة في غرف أو أنفاق مبسترة.

يتضمن الحفظ بالتجميد عادة تحويل العصير أو مركز العصير إلى روبة مثلجة (عند –2.5°م إلى –6.5°م)، ثم التعبئة والتبريد إلى درجة حرارة التخزين في مكان التسويق. يبقى المنتج مستقراً مدة 5-10 أشهر في مجال من درجات الحرارة –18°م إلى –23°م.

أما التخزين في جو خامل فيستند إلى حقيقة أن العصير المرشح والمعقم ثابت ميكروبيولوجياً في درجات حرارة أدنـــى من 10م° وفي جو يحتوي ما يزيد على 14.6غ من CO_2/ليتر. وكي يتحقق هذا التركيز من CO_2 ينبغي أن تكون الحاوية المليئة تحت ضغط يساوي 0.59 ميغا باسكال في 10°م أو يساوي 0.47 ميغاباسكال في 5°م.

يسكب عصير الفاكهة عند اعداده للبيع في أوعية متنوعة، مثل أوعية من الزجاج، أو أوانـــي بلاستيكية من البولي ايثيلين أو علب من الألمنيوم أو علب من كرتون مبطن بالألمنيوم.

5.8.2.18 المنتجات الجانبية Side Products

يدعى ما يخلفه انتاج عصير الفاكهة بـــ الثفل Pomace. يستخدم ثفل الفواكه الحمضية والتفاح في استرداد البكتين. وتستخدم مخلفات الفواكه الأخرى علفاً للحيوانات أو كسماد عضوي أو تحرق.

9.2.18 رحيق الفاكهة Fruit Nectars

يحضر رحيق الفواكه من روبة الفاكهة أو من الفاكهة الكاملة بالمجانسة بوجود السكر والماء، وعند الضرورة حمضي السيتريك والأسكوربيك. ينظم محتوى الفاكهة (كوزن طازج)، يساوي 25-50% في أغلب البلدان وكذلك ينظم الحد الأصغري من محتوى الحمض الكلي. ويعد كل من المشمش والكمثرى والفريز والدراق والكرز الحامض فواكه مناسبة لتحضير الرحيق. تغسل الفواكه وتشطف بالماء ثم تفتت وتسخن لتعطيل الإنـــزيمات الموجودة. تعامل هريسة الفواكه بعدئذٍ بمزيج مناسب من الإنـــزيمات الحالة للبكتين والحالة للسيللوز. تسبب المعالجة تدرك طليعة البكتين وبالتالي تفصل النسيج إلى خلايا فردية سليمة (مَرْس).

تكسب البكتينات العالية الوزن الجزيئي والعالية الأسترة، المتشكلة من طليعة البكتين، المنتج اللزوجة العالية والعكر اللازم للرحيق. يرشح أخيراً المنتج المفتت ساخناً ثم يشبع بالمضافات المعتادة، يجانس ويبستر.

أما المنتج من الحمضيات فيحصل بالمعالجة في الموصد (2-3 دقيقة في 0.3 ميغاباسكال) ثم تعصر الفاكهة عبر مناخل، يتبع ذلك المجانسة. يشتمل رحيق الفواكه كذلك العصير أو مكثفات (مركزات) عصير الأعناب والفواكه ذات النوى، التـــي تعدل بإضافة الماء والسكر.

10.2.18 مركزات (مكثفات) عصير الفاكهة Fruit Juice Concentrates

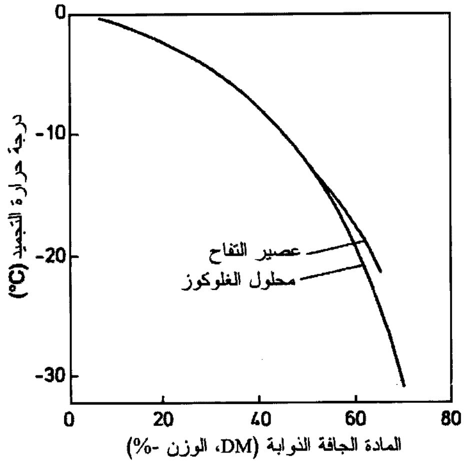
تعد مركزات عصير الفاكهة أكثر ثباتاً كيميائياً وجرثومياً من عصير الفواكه، ولكن تخزينها ونقلها أقل تكلفة. يساوي المحتوى الصلب (المادة الجافة) في المركزات 60-75%. وفضلاً عن المركزات تنتج أصناف وسطية، أقل ثباتاً وبنسبة المادة الجافة 36-48%، تبستر هذه الأصناف من أنصاف المركزات في 87°م. ينجز تركيز عصير الفاكهة بالتبخير أو بالتجميد أو بعملية تشتمل على الترشيح تحت الضغط العالي. في البداية يتدرك البكتين لتحاشي اللزوجة العالية وتوضع الهلامة (من الخواص غير المرغوب بها).

1.10.2.18 التبخير Evaporation

يعد تركيز العصير بالتبخير العملية الصناعية المفضلة. ونظراً لأن العملية تسبب خسارة في مواد الرائحة المتطايرة، لذلك تتقارن مع خطوة استعادة الرائحة. تجري عملية إغناء رائحة العصير، 100-200 ضعفاً، بالتقطير بالتيار المعاكس. تخزن هذه الرائحة وتعاد إضافتها إلى العصير حصراً في مرحلة التخفيف. وللحفاظ على الجودة، يجعل زمن الإقامة في المبخرات أقصر ما يمكن. ففي أجهزة التسخين بدرجة الحرارة العالية والوقت القصير، مثلاً في مبخر من النمط المتدرج بثلاث أو أربع مراحل، يكون زمن التسخين 3-8 دقيقة، ودرجة حرارة التبخير 100°م في الخطوة الأولى، ونحو 40°م في المرحلة الرابعة. يبرد المركز عندئذٍ إلى 10°م. تنجز استعادة الرائحة بتكرير (ما تكثف) من مرحلة التبخير الأولى. ومن الممكن أيضاً معالجة العصير في زمن قصير في مبخرات الطبقة الرقيقة ذات الغشاء النازل. وهذه ملائمة خصيصاً لتركيز المنتجات العالية اللزوجة مثل روبات الفاكهة.

2.10.2.18 التركيز بالتجميد Freeze Concentration

تتصف طريقة التركيز هذه بأنها أقل اقتصادية من التبخير، لذا فأكثر ما تستخدم مع المنتجات التـــي تحوي مواد رائحة حساسة، مثلاً، عصير البرتقال. يبرد العصير بشكل مستمر أدنـــى من نقطة تجمده في مبرد من النمط المسحج scraper-type cooler. تفصل بلورات الجليد من الروبة المتجلدة الناتجة بالعصر أو بالتنبيذ. وأن المحتوى من المادة الصلبة الذي يمكن الحصول عليه في المنتج النهائي 40-50%. ويتبع هذا المحتوى في نسبته درجة حرارة التجميد، كما هو موضح في الشكل 11.18 مع عصير التفاح.



الشكل 11.18: درجة حرارة تجميد عصير التفاح ومحلول الغلوكوز بتابعية المادة الجافة الذوابة (DM) (بحسب *Schobinger* ,1978)

3.10.2.18 الترشيح عبر الغشاء Membrane Filtration

تعرف تقنية تركيز العصير بالترشيح عبر أغشية نصف نفيذة وضغط عال (0.1-1 ميغاباسكال)، بالترشيح الفائق. وعندما يكون الغشاء نفيذاً للماء وبمقدار محدود للجزيئات الصغيرة الأخرى (Mr < 500، مثلاً، الأملاح، والسكاكر، ومركبات النكهة)، تسمى العملية التناضح المعكوس. ولا يمكن تحقيق تركيز العصير بأكثر من 25% من المادة الجافة.

11.2.18 قطر الفاكهة Fruit Syrups

يتصف قطر الفاكهة بأنه مستحضر مائع لزج، يحضر بغليان نوع واحد من الفاكهة مع زيادة من السكر. ويحضر أحياناً بدون تسخين بمعالجة الفاكهة الطازجة أو عصير الفاكهة مباشرة بإضافة السكر، وأحياناً قليل من حمض الطرطريك أو حمض اللاكتيك. يحتوي قطر الفاكهة من الحمضيات عادة قليلاً من رائحة القشر فيه.

يبرد قطر الفاكهة بسرعة لتفادي فقد الرائحة وكرملة السكروز. تسبب عملية الغليان انقلاب السكروز جزئياً، فتمنع بذلك تبلور السكروز لاحقاً. وتعامل الفاكهة قليلة الحموضة، بحمض الطرطريك أو حمض اللاكتيك. ويجري الغليان في قدور مغلقة مما يسمح باستعادة مركبات الرائحة المتطايرة، مما يمكن من إرجاعها إلى المنتج النهائي. وكما في انتاج المرملاد، كثيراً ما تجري عملية الغلي تحت الفراغ (درجة حرارة البدء 50°م، درجة حرارة الانتهاء 65-70°م) وذلك لاستبقاء الرائحة. ويعد إنتاج القطر على البارد عملية لطيفة بشكل خاص. يسيل العصير النـــيء فوق السكروز الحبيبـــي في البارد حتـــى الوصول إلى تركيز السكر المطلوب. أما أنواع القطر ذات مواد الرائحة الحساسة، التـــي تحتوي مواد مسببة للعكر، مثلاً، قطر الحمضيات، فتحضر بإضافة السكر إلى المائع الأم مع التحريك العنيف يمكن أن تصل نسبة مواد السكر في قطر الفاكهة، في حدها الأعلى، نحو 68% (محسوبة على أساس السكر المنقلب) و65% على الأقل من المواد الجافة.

12.2.18 مساحيق الفاكهة Fruit Powders

تنتج مساحيق الفاكهة بتجفيف العصير أو مركزات العصير أو روبة الفاكهة. تحتوي المساحيق المسترطبة على الأقل 3-4% من الرطوبة. يمكن التحكم بالتلازن (تكدس) والتقرص المتكون بسبب وجود الفركتوز في عملية التجفيف بإضافة المواد المساعدة على التجفاف (مثلاً الغلوكوز أو المالتوز أو قطر النشا) بمقادير تزيد على 50% من المادة الجافة. ويعد كل من التجفيد والتجفيف الرغوي تحت الفراغ (0.1-1 كيلو باسكال، 40-60°م) والتجفيف الرغوي بالوسادة طرائق تجفيف مناسبة. تحول في الطريقة الأخيرة المادة المراد تجفيفها إلى رغوة بالاستعانة بمثبت رغوة وغاز خامل ثم يجفف بعدئذ. كذلك تستخدم طريقة التجفيف بالرذاذ، لكنها لا تخلو من مساوئ، كالتغير الزائد في اللون والرائحة.

3.18 المشروبات الخالية من الكحول Alcohol-Free Beverages

1.3.18 مشروبات عصير الفواكه Fruit Juice Beverages

يقتصر اسهام الفاكهة على تقديم النكهة إلى شراب عصير الفاكهة. تحضر هذه المشروبات من عصير الفاكهة أو مزائجها أو مركزاها، بإضافة السكروز أو الغلوكوز أو بدونها، فتخفف بالماء أو بالصودا أو بالمياه المعدنية. وتشترط النسبة الأصغرية بـــ 30% من عصير الفاكهة ذات البذور أو عصير العنب، و6% من عصير الحمضيات أو مزائجها، و 10% من أنواع العصير الأخرى أو مزائجها.

2.3.18 شراب الليمون (الليمونادة)، المشروبات الباردة والساخنة Lemonades, Cold and Hot Beverages

تحضر هذه المشروبات باستخدام عصير الفاكهة أو بمستخلصاتها أو بدونها بإضافة روح (essence) الفواكه الطبيعية والسكر (السكروزأو الغلوكوز) مع حمض الفواكه والصودا أو المياه المعدنية. وتستهلك أيضاً بدون إضافة ثنائي أكسيد الكربون، باردة أو ساخنة. وتكون عادة هذه المشروبات ملونة.

يحضر شراب الليمون (الليمونادة) بإضافة عصير الفاكهة الذي يحتوي، على الأقل، نصف الكميات من عصير الفاكهة التـي توجد عادة في مشروبات عصير الفاكهة. ويجب أن تكون كمية السكر المضافة إلى الليمونادة بحدود 7% على أساس المشروب النهائي.

يعد الماء "المقوي" نوعاً من الليمونادة. ويحتوي نحو 80ملغ من الكوينين/ليتر لتوفير الطعم المر المميز.

3.3.18 المشروبات التي تحتوي على كافئين Caffeine-Containing Beverages

تصنف هذه أيضاً إلى جانب مشروبات "الليمونادة" (خصوصاً في أوروبا). وأكثرها شهرة هو مشروب الكولا الذي يحتوي مستخلص جوز الكولا أو مستخلصات عطرية من الزنجبيل وأزهار البرتقال والخروب وفاصوليا التونكا tonka أو قشور الليمون. يضاف الكافئين عادة بمقدار (6.5-25 ملغ/100مل). كذلك يضاف حمض الفسفور في أغلب الأحيان كمادة محمضة (70 ملغ/100مل) ومتوسط محتوى السكر في مشروب الكولا يساوي 10-11%. ويعدل لون المشروب البنـي الغامق بإضافة سكر الكراميل.

4.3.18 المشروبات الفوارة الأخرى Other Pop Beverages

تعد بعض من هذه المشروبات الفوراة تقليداً لعصير الفاكهة أو لشرابات من نمط الليمونادة، مع استبدال المحليات الصنعية بمحتواها من السكركله أو جزء منه. واستبدال محتواها من السكر كلياً أو جزئياً بالمحليات الصنعية ويستبدل المستخلص الطبيعي لمواد النكهة بمستخلصات صنعية وتضاف إليها عادة الملونات.

4.18 التحليل Analysis

يعد تحليل منتجات الفاكهة من الأمور الشاقة والعسيرة نتيجة للتعدد الكبير في المواد الخام والعمليات المتضمنة. وفيما يلي أهم المعلومات المطلوبة للتقويم:

- نمط الفاكهة ومقدارها ومنشؤها، والمضافات المستخدمة (مثل الحموض، السكر).
- المكونات التـي تحدد الجودة (مواد الرائحة، الفيتامينات).
- طريقة التصنيع.

يمكن الحصول على هذا النوع من المعلومات بالتحليل الكمي لمختلف المكونات وتعيين الأنواع لاسيما بعض المركبات النوعية، كذلك تعيين نسب وفرة النظائر.

1.4.18 المكونات المختلفة Various Constituents

نظراً للتباين الشديد في تركيب المواد الخام، لذلك لا يمكن اكتشاف الانحرافات عن المعيار إلا بالتغيرات الجماعية في تراكيز أكبر عدد ممكن من المكونات.

يبين الجدول 41.18 أنه عندما يحدث تجاوز القيم الاستدلالية لبعض المكونات، أو التخلف عنها، تُعطي المعلومات عن نسب الفاكهة، واستخدام المتبقي المعصور، والتحميض، والتحلية والتلف الجرثومي.

الجدول 41.18: قيم استدلالية لعصير البرتقال

الكمية المقيسة/مكون	المتوسط	مجال التغير	القيم الاستدلالية[a]		المؤشر[b]
الوزن النوعي 20/20°م	1.046	1.055-1.045	X	1.0450	1
المستخلص (°بريكس)[c]	11.41	13.54-11.18	X	11.18	1
المواد الصلبة الذوابة (غ/ليتر)	119.4	142.9-116.8	X	116.8	1
الحموض القابلة للمعايرة (pH 7.0) محسوبة على أساس حمض الطرطر (غ/ليتر)	9.5	12-8.0	X	8.0	1
الايثانول (غ/ليتر)	--	--	O	3.0	3
الحموض المتطايرة محسوبة على أساس حمض الخل (غ/ليتر)	–	–	O	0.4	3
حمض اللاكتيك (غ/ليتر)	–	–	O	0.5	3
L(+) حمض الأسكوربيك (ملغ/ليتر)	350	–	X	200	2
زيت القشرة (غ/ليتر)	–	–	O	0.3	7
الغلوكوز (غ/ليتر)	28	20	X	22	1
الفركتوز (غ/ليتر)	30	22	X	24	1
نسبة الغلوكوز/الفركتوز	0.92	1.0-0.85	O	1.0	5
السكروز (غ/ليتر)	33	47	O	45	5
السكروز (% من السكر الكلي)	–	–	O	50	5
الرماد (غ/ليتر)	4.0	4.8-2.9	X	3.5	1
الصوديوم (ملغ/ليتر)	14	–	O	30	1
البوتاسيوم (ملغ/ليتر)	1900	2300-1400	X	1700	1
الكالسيوم (ملغ/ليتر)	80	120-60	O	110	1
المغنـــزيوم (ملغ/ليتر)	100	150-70	X	90	1
الكلوريد (ملغ/ليتر)	–	–	O	60	1
النترات (ملغ/ليتر)	–	–	O	10	1
الفسفات (ملغ/ليتر)	460	600-350	X	400	1
السلفات (ملغ/ليتر)	–	–	O	150	1
حمض السيتريك (ملغ/ليتر)	9.4	11.5-7.6	X	8.0	4
إيزو حمض السيتريك (ملغ/ليتر)	90	130-65	X	70	4
نسبة حمض السيتريك/ إيزو حمض السيتريك[d]	105	130-80	O	130	4
L-حمض الماليك (غ/ليتر)	1.7	2.9-1.1	O	2.5	1
البرولين (ملغ/ليتر)	800	1300-450	X	575	1
قيمة الفورمول (0.1 مول/ليتر NaOH لكل 100مل)[e]	20	26-15	X	18	1
غلوكوزيدات شبيهة الفلافون محسوبة على أساس هيسبريدين (ملغ/ليتر)	800	1000-500	O	1000	6
البكتين الذواب في الماء محسوب على أساس أهيدريد حمض غالاكتورونيك (ملغ/ليتر)	300	–	O	500	6

[a] أصغري (x) أعظمي (o) قيمة استدلالية.

[b] مؤشر على: 1محتوى الفاكهة، 2 التخرب بالحرارة أو بالأكسدة، 3 التلف الجرثومي، 4 التحميض، 5 التحلية، 6 استخلاص المتبقي المعصور،7 مثل6 لكن بعد تعطيره بزيت القشرة.

[c] 1 °بريكس = 1غ من المستخلص في 100غ من المحلول.

[d] الفقرة 4.2.1.18.

[e] المعايرة بالفورمول: بعد إضافة الفورم ألدهيد إلى محلول العينة عند pH 8-9 ، تعين الحموض الأمينية الحرة بالمعايرة بمحلول هدروكسيد الصوديوم.

2.4.18 أنواع المكونات النوعية Species-Specific Constituents

يستفاد تحليلياً من وجود الأنواع- المكونات النوعية. يمكن تحليل الفينولات النباتية في الفواكه الفردية بسرعة وبدقة باستخدام تقنية HPLC. أظهرت هذه المعطيات أن بعض المركبات هي مؤشرات ملائمة للاستدلال على عملية الشوب"الاشابة-الغش" (الجدول 42.18). يجب تثبيت هذه المؤشرات بعناية فائقة. ولقد اقترح أن يكون فلورتين-2-غلوكوزيد (فلوريدزين) وأيزورهمانتين غلوكوزيد مؤشراً في حال التفاح والأجاص وقد أظهرت التحاليل الأكثر دقة وتطوراً أنهما معلمان للتفاح والكمثرى يوجدان بشكل واسع بتراكيز منخفضة في الفاكهة، وأن الغلوكوزيد الأخير يوجد أيضاً في التفاح وفواكه أخرى.

الجدول 42.18 المركبات الفينولية كمؤشر تحري الشوب في منتجات الفاكهة

المركب	الوجود	التحري
كويرستين-3-ريتينوزيد	شائع، لكن ليس في الفريز	عصير الخمان في عصير الفريز
كويرستين-3-O-(2″-O-α-L-رامنوزيل-6″-O-α-L-رامنوزيل)-β-8-غلوكوزيد	الكشميش الأحمر	الكشمش الأحمر في منتجات الكشمش الأسود
نارنجين أو نارنجينين	الجريب فروت	الجريب فروت في عصير البرتقال
أبيجنين-6-C-β-D-غلوكوبيرانوزيل-8-C-α-L-أرابينوبيرانوزيد (شافتوزيد)	التين	عصير التين في عصير العنب

ينبغي أن تكون مادة المؤشر المختار مضمونة الثبات في شروط انتاج منتج الفاكهة المعنـــي. لذلك فالأنتوسيانين عموماً غير ملائم. ومن أجل منتجات التخمير، لا يكون O-غلوكوزيد ملائماً لأنه يتدرك بإنزيمات الخميرة. والمواد الملائمة هي شبيهات الفلافون المرتبطة بواسطة C-الغلوكوزيدات المقاومة للحلمهة الإنـــزيمية والحلمهة الكيميائية الاعتيادية، مثلاً، يمكن الكشف عن الشافتوزيد (الجدول 42.18) حتـــى في النبيذ والشمبانيا عندما يشاب عصيرهما بعصير التين.

وقد ذكر للتو الأهمية التحليلية للحمض الأمينـــي (2.1.2.1.18) والبروتين والإنـــزيم (راجع 1.1.2.1.18)، وطرز شبيهات الكاروتين (راجع 2.3.2.1.18) .

يكشف عن شوب عصير البرتقال بإضافة المستخلص المائي للب، الذي يبقى بعد عصر العصير (غسول اللب) بالواصمة N,N-ثنائي ميثيل برولين. تكون سوية هذا الحمض الأمينـــي أعلى في غسول اللب منها في العصير.

3.4.18 نسب وفرة النظائر Abundance Ratios of Isotopes

يعد المحتوى من النظيرين ^{2}H و^{13}C معياراً لمنشأ الغذاء أو مكوناته الفردية، مثلاً، منشأ السكر المستخدم في تحلية عصير الفاكهة. ترتكز الطريقة على حقيقة أن الجزيئات المتصاوغة نظائرياً، مثلاً، $^{12}CO_2$ و$^{13}CO_2$ تتفاعل بسرعتين مختلفتين في التفاعلات الحيوية والكيميائية (تأثير النظير الحركي). وبشكل عام تتفاعل الجزيئة ذات النظير الأثقل بسرعة أبطأ لذلك فهي أغنـــى وجوداً في المنتجات.

يعبر عن تغير نسبة الوفرة بالقيمة δ-، اعتماداً على معيار عالمي (الجدول 43.18).

$$\delta = \frac{R_{sample} - R_{standard}}{R_{standard}} \times 1000\ [‰] \quad (47.18)$$

$$R = \frac{C_1}{C_2} \quad (48.18)$$

C_1/C_2: تركيز النظير الثقيل /تركيز النظير الخفيف.

الجدول 43.18: وفرة بعض النظائر المهمة والمعايير العالمية في تعيينها

النظير	المتوسط النسبـــي للوفرة الطبيعية (ذرة %)	المعيار العالمي	
		الاسم	R[a]
^{1}H	99.9855	V-SMOW[b]	0.00015576
^{2}H	0.0145		
^{12}C	98.8920	PDB[c]	0.0112372
^{13}C	1.108		

[a] نسبة الوفرة (الصيغة 48.18)

[b] معيار فينا لمتوسط ماء البحر المحيط.

[c] بيليمنيت بـــي دي ($CaCO_3$ من تشكيلات بـــي دي في كاولينا الجنوبية).

تزداد قيمة δ (^{13}C)، التـــي تساوي ‎-8±1%‎ من أجل CO_2 الجوي، أثناء تثبيت CO_2، كتابع لنمط التخليق الضوئي للنبات (الجدول 44.18).

الجدول 44.18: التمييز بالنظائر في ربط CO_2 التخليق الضوئي الأولي

فئة النبات	مستقبل CO_2	δ (‰) (^{13}C)	الأطعمة
نبات–C_3	D-ريبولوز-5,1-ثنائي–فسفات كاربوكسيلاز (RuPB-C)	–32 إلى –24	القمح، الرز، الشعير، البطاطا، الشوفان، الشيلم، فول الصويا، البرتقال، الشمندر السكري، العنب
نبات–C_4	فسفواينول بيروفات كاربوكسيلاز (PEP-C)	–16 إلى –10	الذرة، الدخن، قصب السكر
نبات[a]–CAM	RuBP-C/ REP-C	–30 إلى –12	الأناناس، الفانيليا، الأغاف، الصبار

ويكون التمايز في نباتات–C_3 أعظمياً، ويتسبب في ذلك تأثير النظير الحركي في التفاعل المحفوز بكاربوكسيلاز ريبولوز-5-1- ثنائي فسفات. وهو أقل كثيراً منه في نباتات–C_4. وتحتل نباتات CAM مركزاً متوسطاً (الجدول 44.18) إذ تتبع أحد المسارين–C_3 أو–C_4 على حسب شروط النمو.

ويؤدي الفرق الكبير بين كتل $^{1}H_2O$و $^{2}H^{1}HO$ و $^{2}H_2O$ إلى تأثيرات ترموديناميكية نظرية بالغة في انتقالات الطور. فعند التبخير يتناقص الدوتيريوم (^{2}H) في الطور المتطاير، وبالتالي يكون محتوى كل من ماء المطر والماء السطحي والمياه الجوفية من ^{2}H أقل منه في مياه المحيط. وأكثر مايكون ماء المحيطات غنـــي بالنظير ^{2}H عند خط الاستواء، ويتناقص مقدار النظير ^{2}H مع ازدياد خط العرض لأن مقدار الماء المتبخر يعتمد على درجة الحرارة.

يأتـــي هيدروجين غذاء النباتات من السقط الجوي (الهطولات) ومن المياه الجوفية في الموقع المعنـــي. لذلك فالنباتات التـــي تنتمي إلى نمط الانشاء الضوئي نفسه والتـــي تزرع في أماكن مختلفة، تختلف في قيم δ(^{2}H). وتأثيرات النظير الحركية في استقلاب النبات تلك التـــي بسبب فرق الكتلة $^{2}H/^{1}H$ هي أكبر كثيراً منها في حالة $^{13}C/^{12}C$، لها أيضاً تأثيرها في قيم δ(^{2}H).

تخضع العينة في التحليل النظيري إلى الاحتراق المحفوز لإعطاء CO_2 وH_2O، وتعيين النسبة $^{13}C/^{12}C$ في CO^2 بعد تجفيفه باستخدام مطياف الكتلة. تعين النسبة $^{2}H/^{1}H$ في الهدروجين الذي يتشكل بإرجاع الماء الناتج من الاحتراق المحفوز. يمكن أن تتغير النسبة $^{2}H/^{1}H$ بالتبادل $^{1}H/^{2}H$، مثلاً، كالذي تخضع له مجموعات OH. لذلك تحذف هذه المجموعات قبل الاحتراق. فمثلاً، لا تعين قيمة δ(^{2}H) إلا لهيكل -CH في السكريات بعد التحويل إلى استرات النترات.

تؤدي تحلية عصير البرتقال بسكر القصب أو بقطر الغلوكوز– الفركتوز من نشاء الذرة إلى خفض قيمة δ(^{13}C) للسكر، هي ‎-25.5‰‎ في العصير المحلى (الجدول 45.18). من جهة ثانية، لا يمكن كشف إضافة سكر الشمندر (نبات -C_3)، في كثير من الحالات، إلا عن طريق قيمة δ(^{2}H). إن إضافة المنتج الصنعي من البتروكيماويات δ(^{13}C): ‎–27 ± 5 ‰‎ إلى الغذاء من نبات

C^3 لا يمكن كشفه عبر قيمة $\delta(^{13}C)$ ولكن يمكن ذلك عبر قيمة $\delta(^{2}H)$ في كثير من الحالات.

الجدول 45.18: قيم δ (13C) وδ (2H) لعصير البرتقال والسكر المختلفة المنشأ

الغذاء	(‰) (^{13}C) δ	(‰) (^{2}H) δ
عصير البرتقال، المجفف	0.8 ± 25.6-	n.a.
السكروز المعزول من عصير البرتقال	2.5 ± 25.5-	10 ± 22-
سكر الشمندر	1.0 ± 25.6-	25 ± 135-
سكر قصب	0.5 ± 11.5-	20 ± 50-
قطر الغلوكوز–الفركتوز (الذرة)	0.9 ± 10.8-	31-

n.a.: لم يحلل.

إلى جانب المحتوى الكونـــي من ^{13}C و^{2}H في مكونات الغذاء، فإن توزعات هذين النظيرين الجزيئي الداخلي هو نمطي للمنشأ، لذلك فله أهمية تحليلية بالغة يمكن قياسها بعد التفكك الكيميائي للمادة، مع ^{13}C أو بمطيافية ^{13}C أو ^{2}H NMR (مثال ذلك في 5.1.5.5).

5.18 المراجع

Handwerk, R.L., Coleman, R.L.: Approaches to the citrus browning problem. A review. J. Agric. Food Chem. *36*, 231 (1988)
Haslam, E., Lilley, T.H.: Natural astringency in foodstuffs – a molecular interpretation. Crit. Rev. Food Sci. Nutr. *27*, 1 (1988)
Herderich, M., Gutsche, B.: Tryptophan-derived bioactive compounds in food. Food Rev. Int. *13*, 103 (1997)
Hermann, K.: Occurrence and content of hydroxycinnamic and hydroxybenzoic acid compounds in foods. Crit. Rev. Food Sci. Nutr. *28*, 315 (1989)
Herrmann, K.: Obst, Gemüse und deren Dauerwaren und Erzeugnisse. In: Taschenbuch für Lebensmittelchemiker und -technologen. Editor W. Frede, Band 1, S. 337, Springer-Verlag, Berlin, 1991
Hinterholzer, A., Schieberle, P.: Identification of the most odour-active volatiles in fresh, hand-extracted juice of Valencia late oranges by odour dilution techniques. Flavour Fragrance J. *13*, 49 (1998)
Jurd, L.: Reactions involved in sulfite bleaching of anthocyanins. J. Food Sci. *29*, 16 (1964)
Jurd, L., Asen, S.: Formation of metal and copigment complexes of cyanidin 3-d-glucoside. Phytochemistry *5*, 1263 (1966)
Kader, A.A., Zagory, D., Kerbel, E.L.: Modified atmosphere packaging of fruits and vegetables. Crit. Rev. Food Sci. Nutr. *28*, 1 (1989)
Larsen, M., Poll, L.: Odour thresholds of some important aroma compounds in raspberries. Z. Lebensm. Unters. Forsch. *191*, 129 (1990)
Linskens, H.F., Jackson, J.F. (Eds.): Analysis of nonalcoholic beverages. In: Modern methods of plant analysis. Volume 8. Springer-Verlag: Berlin. 1988
Manach, C.: Polyphenols: food sources and bioavability. Am. J. Clin. Nutr. *79*, 727 (2004)
Nagy, S., Attaway, J.A. (Eds.): Citrus nutrition and quality. ACS Symposium Series 143, American Chemical Society: Washington, D.C. 1980
Nogata, Y., Sakamoto, K. Shiratsuchi, H., Ishi, T.,
Bell, E.A., Charlwood, B.Y. (Eds.): Secondary plant products. Springer-Verlag: Berlin. 1980
Berger, R.G., Shaw, P.E., Latrasse, A., Winterhalter, P: Fruits I–IV. In: Volatile compounds in foods and beverages (Ed.: Maarse, H.) Marcel Dekker, New York, 1991
Bricout, J., Koziet, J.: Control of authenticity of orange juice by isotopic analysis. J. Agric. Food Chem. *35*, 758 (1987)
Buettner, A., Schieberle, P.: Characterization of the most odor-active volatiles in fresh, hand-squeezed juice of grapefruit (*Citrus paradisi Macfayden*). J. Agric. Food Chem. *47*, 5189 (1999)
Demole, E., Enggist, P., Ohloff, G.: 1-p-Menthene-8-thiol: A powerful flavor impact constituent of grapefruit juice (*Citrus paradisi* MacFayden). Helv. Chim. Acta *65*, 1785 (1982)
Drawert, F., Görg, A., Staudt, G.: Über die elektrophoretische Differenzierung und Klassifizierung von Proteinen. IV. Disk-Elektrophorese und isoelektrische Fokussierung in Poly-Acrylamid-Gelen von Proteinen und Enzymen aus verschiedenen Erdbeerarten, -sorten und Artkreuzungsversuchen. Z. Lebensm. Unters. Forsch. *156*, 129 (1974)
Flügel, R., Carle, R., Schieber, A.: Quality and authenticity control of fruit purees, fruit preparations and jams – a review. Trends Food Sci. Technol. *16*, 433 (2005)
Fowden, L., Lea, P.J., Bell, E.A.: The nonprotein amino acids of plants. Adv. Enzymol. *50*, 117 (1979)
Frankel, E.N., Bruce, G.J.: Antioxidants in foods and health: problems and fallacies in the field. J. Sci. Food Agric. *86*, 1999 (2006)
Fuchs, G., Knechtel, W.: Fruchtsäfte und Gemüsesäfte. In: Taschenbuch für Lebensmittelchemiker und -technologen. Editor D. Osteroth, Band 2, S. 287, Springer-Verlag, Berlin, 1991
Fuhrmann, E., Grosch, W.: Character impact odorants of the apple cultivars Elstar and Cox Orange. Nahrung/Food *3*, 187 (2002)

Takeoka, G., Buttery, R.G., Flath, R.A., Teranishi, R., Wheeler, E.L., Wieczorek, R.L., Guentert, M.: Volatile constituents of pineapple (*Ananas comosus*). ACS Symp. Ser. *388*, 223 (1989)

Tokitomo, Y., Steinhaus, M., Büttner, A., Schieberle, P.: Odor-active constituents in fresh pineapple (*Ananas cosmosus* [L.] Merr.) by quantitative and sensory evaluation. Biosci. Biotechnol. Biochem. *69*, 1323 (2005)

Valero, D., Martinez-Romero, D., Serrano, M.: The role of polyamines in the improvement of the shelf life of fruit. Trends Food Sci. Technol. *13*, 228 (2002)

Weiss, H.O.: Konfitüren, Gelees, Marmeladen. In: Taschenbuch für Lebensmittelchemiker und -technologen. Editor D. Osteroth. Band 2, S. 427, Springer-Verlag, Berlin, 1991

Williams, A.A.: The flavour of non-citrus fruits and their products. In: International symposium on food flavors (Eds.: Adda, J., Richard, H.), p. 46, Technique et Documentation (Lavoisier): Paris. 1983

Winkler, F.J., Schmidt, H.-L.: Einsatzmöglichkeiten der ^{13}C-Isotopen-Massenspektrometrie in der Lebensmitteluntersuchung. Z. Lebensm. Unters. Forsch. *171*, 85 (1980)

Wu, X., Beecher, G.R., Holden, J.M., Haytowitz, D. B., Gebhardt, S.E., Prior, R.L.: Concentrations of anthoxyanins in common foods in the United States and estimation of normal consumption. J. Agric. Food Chem. *54*, 4069 (2006)

Yano, M., Ohta, H.: Flavonoid composition of fruit tissues of citrus species. Biosci. Biotechnol. Biochem. *70*, 178 (2006)

Ong, P.K.C., Acree, T.E.: Gas chromatography/olfactometry analysis of Lichee (*Litchi chinensis*). J. Agric. Food Chem. *46*, 2282 (1998)

Schieberle, P., Buettner, A.: Comparison of key odorants in fresh, hand-squeezd juices of orange (Valencia late) and grapefruit (White marsh). In: Frontiers of Flavour Science (P. Schieberle, K.-H. Engel, eds.) p. 10, Deutsche Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie, Garching, 2000

Schieberle, P., Hofmann, T.: Evaluation of the character impact odorants in fresh strawberry juice by quantitative measurements and sensory studies on model mixtures. J. Agric. Food Chem. *45*, 227 (1997)

Schmid, W., Grosch, W.: Quantitative Analyse flüchtiger Aromastoffe mit hohen Aromawerten in Sauerkirschen, Süßkirschen und Kirschkonfitüren. Z. Lebensm. Unters. Forsch. *183*, 39 (1986)

Seymour, G.B., Taylor, J.E., Tucker, G.A.: Biochemistry of fruit ripening. Chapman & Hall, London, 1993

Shahidi, F., Naczk, M.: Phenolics in food and neutraceuticals, CRC Press, Boca Raton, 2004

Siebert, K.J.: Protein-polyphenol haze in beverages. Food Technol. *53* (no. 1), 54 (1999)

Siewek, F., Galensa, R., Herrmann, K.: Nachweis eines Zusatzes von Feigensaft zu Traubensaft und daraus hergestellten alkoholischen Erzeugnissen über die HPLC-Bestimmung von Flavon-C-glykosiden. Z. Lebensm. Unters. Forsch. *181*, 391 (1985)

19. السكريات والسكريات الكحولية والعسل
Sugars, Sugar Alcohols and Honey

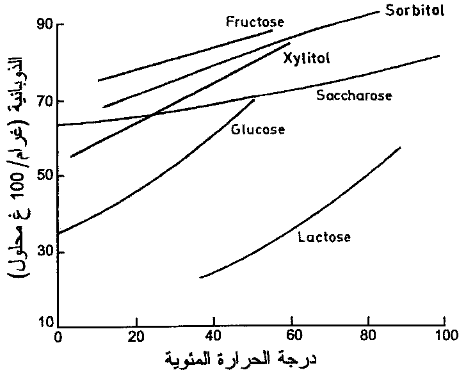
1.19 السكريات والسكريات الكحولية ومنتجات السكر
Sugars, Sugar Alcohols and Sugar Products

1.1.19 مقدمة Foreword

يستخدم القليل فقط من السكريات الموجودة في الطبيعة، على نحو كبير كمُحلّيات. إنّ السكريات الهامّة، بالإضافة للسكروز، هي: الغلوكوز (سكر النشا أو شراب النشا)؛ السكر المنقلب (مزيج متساوي المولات من الغلوكوز والفركتوز) المالتوز، اللاكتوز والفركتوز). إضافةً أنّ بعض السكريات الأخرى والسكريات الكحولية (الكحولات متعددة الهيدروكسيل) تستخدم في الأنظمة الغذائية أو لبعض الغايات التقنية. وتتضمّن هذه السوربيتول والزيليتول والمانتيول والمالتولوز والإيزومالتوز والمالتيتول والإيزومالتيتول واللاكتيلوز واللاكتيتول. ويستخدم بعضها على نحو شائع في الصناعتين الغذائية والصيدلانية، وتتطوّر الآن تطبيقات السكريات الأخرى. وتُعدّ قليلات السكاريد من الدرجة الغذائية، التـــي يمكن إنتاجها اقتصادياً، مهمَّة فيزيولوجياً وتكنولوجياً. وتتضمن هذه المجموعة قليلات سكاريد الغالاكتو-، الفركتو-، المالتو- والإيزومالتو-. يُراجِع (الجدول 19.1) الحلاوة النسبية ومصدر ووسائل الإنتاج، ويعطي (الجدول 2.19) الخواص التغذوية والفيزيولوجية. وتعتمد احتمالية كون المركبات ناجحة كمحلّيات على الخواص التغذوية والفيزيولوجية والتصنيعية، والتسوُّسيَّة بالمقارنة مع السكروز، والتطبيق الاقتصادي، وعلى جودة وشدّة الطعم الحلو.

2.1.19 الخواص التصنيعية Processing Properties

تعتمد إمكانية المركب من أجل الاستخدام كمُحلّي على خواصه الفيزيائية والتصنيعية والحسِّية. والخواص الفيزيائية الهامة هي الذوبان ولزوجة المحاليل والرطوبة. يُظهر (الشكل 1.19) أن ذوبانية السكريات وكحولاتها في الماء قابلة للتغيُّر وتتأثَّر إلى مدى كبير بدرجة الحرارة.



الشكل 1.19: ذوبانية السكريات والكحولات السكرية في الماء (بحسب *Koivistoinen*، 1980)

الجدول 1.19: المحلّيات من منشأ كربوهيدراتـــي.

الاسم	الحلاوة النسبية[a]	مواد الابتداء، العملية التطبيقية
السكروز	1.00	بالعزل من الشوندر السكري وقصب السكر
الغلوكوز	0.8-0.5	حلمهة النشا بالحموض أو/و الانزيمات (α-اميلاز + غلولو أميلاز
الفركتوز	1.7-1.1	أ) حلمهة السكروز متبوعة بتفريق الحلاوة بالاستشراب ب) حلمهة النشا إلى غلوكوز متبوعة بمصاوغة وتفريق بالاستشراب
اللاكتوز	0.6-0.2	عزل من المصل
المانيتول	0.5-0.4	هدرجة الفركتوز
السوربتيول	0.5-0.4	هدرجة الغلوكوز
الكزايليتول	1.0	هدرجة الكزابلوز
الغلاكتوز	0.5-0.30	حلمهة اللاكتوز متبوعة بفصل الحلاوة
شراب الغلوكوز (شراب النشا)	0.5-0.3[b]	حلمهة النشا بالحموض أو/و بالانزيمات؛ يتأثر تركيب الحلاوة بمتابنات العملية (النسبة المئوية للغلوكوز مالتوز، مالتوترابنور وقليلات السكاريد العليا.
المالتوز	0.6-0.3	حلمهة النشا
شراب المالتوز		كما في شراب الغلوكوز؛ تضبط متابنات العملية لوجود جزء كبير من المالتوز في الحلاوة (اميلاز من *الرشاشية الرزية*)
شراب الغلوكوز/الفركتوز (ايزوغلوكوز، شراب فركتوز عالي)	0.9-0.8	مصاوغة الغلوكوز إلى خليط من الغلوكوز/الفركتوز بانزيم غلوكوز ايزوميداز
السكر المنقلب		حلمهة السكر
شراب غلوكوز مهدرج	0.8-0.3	هدرجة حلاوة النشا (شراب الغلوكوز) يعتمد التركيب كثيراً على مواد الابتداء (محتويات السوبيتول، المالتول وقليلات السكاريد المهدرجة)
شراب المالتيتول		هدرجة شراب المالتوز
غلاكتو–قليل السكاريد	0.6-0.3	نقل غلاكتوز اللاكتوز بانزيم β-غلاكتوزيداز (لاكتاز)
لاكتيتول	0.3	هدرجة اللاكتوز
لاكتيلوز	حوالي 0.6	مصاوغة قلوية لسكر اللاكتوز
لاكتو سكروز	0.6-0.3	ينقل الفركتوز من السكروز إلى لاكتوز بانزيم β-فركتوز فورانوزيداز
مالتيتول	حوالي 0.9	هدرجة المالتوز
ايزو مالتيتول	0.5	هدرجة ايزو مالتوز
فركتو قليل السكاريد	0.6-0.3	حلمهة انزيمية محكمة للانيولين بانزيم انيولينيذ
بلاتينوز	0.6-0.3	مصاوغة انزيمية للسكروز
بلاتينوز قليل السكاريد	0.6-0.3	تكثيف بين جزيئات البلاتينوز
بلاتينيت	0.45	هدرجة البلاتينوز
سكروز الغكوكوزيل	0.5	نقل الغلوكوز من المالتوز إلى سكروز بانزيم مالتودكسترين غلوكو ترانسفريز الحلقي
مالتو قليل السكاريد	0.6-0.3	أ) حلمهة الرابطة 6,1-α-الغليكوزيدية في النشا (إزالة التفرع) بانزيم بولولانيز ب) حلمهة محكمة بانزيم α-اميلاز
ايزومالتو–قليل السكاريد	0.6-0.3	أ) حلمهة النشا بانزيم α وβ-اميلاز ب) نقل الغلوكوزيل بانزيم α-غليكوزيداز
جنتيو–قليل السكاريد	0.6-0.3	من شراب الغلوكوز بنقل غلوكوز انزيمي
L-سوربوز	0.8-0.6	من الغلوكوز
كزايليتول	1.0	هدرجة الكزيلوز
كزايلو–قليل السكاريد	0.6-0.3	هدرجة محكمة للزايلان بانزيم 4,1-β-كزيلاناز

[a] الحلاوة منسوبة إلى حلاوة السكروز (=1) تتأثر القيم بتركيز المحلي.

[b] قيمة الحلاوة تتأثر بشدة بتركيب الشراب.

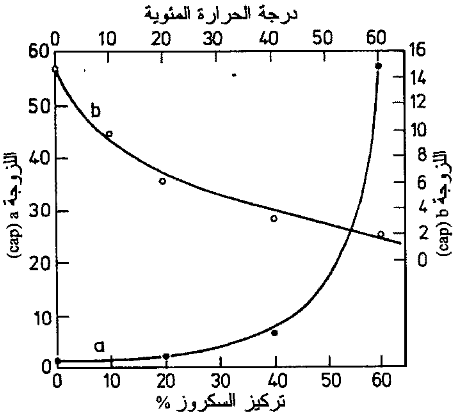
ثمّة درجة حرارة مشابهة وتركيز يؤثران في لزوجة المحاليل المائية لسكريات كثيرة وكحولات سكرية. وكمثال، يظهر في (الشكل 2.19) منحنيات اللزوجة للسكروز كتابع لكلٍ من درجة الحرارة والتركيز.

الجدول 2.19: الخواص التغذوية / الفيزيولوجية للمحلّيات المشتقة من الكربوهيدرات.

المحلّي	الارتِشاف في الاستقلاب	الاستعمال	التأثير على مستوى سكر الدم وإفراز الانسولين	خصائص أخرى
السكروز	يؤثر بعد حلمهته	حلمهة إلى فركتوز وغلوكوز	وسطياً عالٍ	مُسوِّس
الغلوكوز	له تأثير	يعتمد على الأنسولين	عالٍ	مسوس أقل من السكروز
الفركتوز	أسرع منه بعملية الانتشار	حتى 80% بالكبد	منخفض	يسرع تحول الكحول في الكبد
اللاكتوز	يؤثر بعد حلمهته	حلمهته إلى غلوكوز وغلاكتوز	عالٍ	عدم تحمل عند عوز اللاكتيز له تأثير ملين
السوربيتول	بالانتشار	يؤكسد إلى فركتوز	منخفض	مسوِّس قليلاً وملين
المانيتول	بالانتشار	يستعمل جزئياً في الكبد	منخفض	مسوس قليلاً وملين
الكزايليتول	بالانتشار	يستعمل تفضيلاً في الكبد والكريات الحمراء	منخفض	غير مسوس، المعطيات تشير أن له تأثير ضد التسوس وملين خفيف
شراب غلوكوز مهدرج	الغلوكوز مؤثر بعد الحلمهة سوربيتول بالانتشار	مختلف حسب التركيب	مختلف يعتمد على التركيب	مسوس خفيف وملين خفيف
ارابينيتول	بالانتشار	لا يستقلب	لا شئ	تأثير جانبي غير معروف، ربما ملين
الغلاكتوز	مؤثر	مصاوغة إلى غلوكوز	عالٍ	يكون ساد في العين في تجارب تغذية الجرذان، ربما ملين
ايزومالتيتول	لا شئ	ربما لا يستقلب	لا شئ	تأثير جانبي غير معروف، ملين قوي
لاكتيتول	لا شئ	حلمهته الجزئية تعطي سوربيتول	لا شئ	تأثير جانبي غير معروف، ملين قوي
لاكتولوز	لا شئ	لا يتحلمأ	لا شئ	يؤثر في ميزان النتروجين، ملين قوي
مالتيتول	مؤثر كالغلوكوز بعد الحلمه؛ سوربيتول بالانتشار	يتحلمهة إلى غلوكوز وسوربيتول	ربما خفيف	تأثير جانبي غير معروف، ملين
المالتوز	مؤثر بعد الحلمه	يتحلمه إلى غلوكوز	عالٍ	مسوس، يبدو حقنة داخل الوريد يؤدي لاستعماله مباشرة وهو يعتمد على الأنسولين مثل الغلوكوز
L-سوربوز	بالانتشار	يستعمل تفضيلاً في الكبد	ربما خفيف	أظهرت تجارب تغذية الكلاب فقر الدم الانحلالي بالجرعات العالية، ربما ملين
D-كزيلوز	بالانتشار	غير مستقلب عند الإنسان	لاشئ	يكون ساداً في العين في تجارب تغذية الجرذان، ربما ملين
بلاتينيت	-	حلمهه جزئية إلى غلوكور وسوربيتول ومانيتول	ربما خفيف	تأثير جانبي غير معروف
غلاكتو-قليل السكاريد	فعّال بعد الحلمهة	حلمهة جزئية	متوسط	مولد المشقوف Bifidogenic مسوس خفيف
لاكتو سكروز	فعال بعد الحلمهة	حلمهة جزئية	متوسط	مولد المشقوف، مسوس خفيف
فركتوز- قليل السكاريد	فعال بعد الحلمهة	حلمهة جزئية	خفيف	

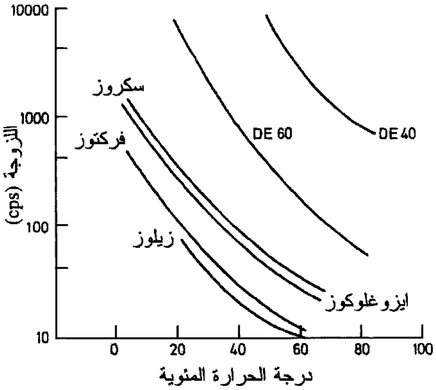
الجدول 2.19: يتبع

المحلّي	الارتشاف في الاستقلاب	الاستعمال	التأثير على مستوى سكر الدم وإفراز الانسولين	خصائص أخرى
غلوكوسيل سكروز	فعال بعد الحلمهة	حلمهة جزئية	خفيف	مسوس خفيف
مالتو قليل السكاريد	فعال بعد الحلمهة	حلمهة في الأمعاء الدقيق	عالٍ	اختزال البكتريا غير المرغوبة في الأمعاء
ايزو مالتو- قليل السكاريد	فعال بعد الحلمهة	حلمهة خفيفة	قليل	مولد المشقوق
جنتيو-قليل السكاريد	لا شئ		لاشئ	مولد المشقوق
كزيلو-قليل السكاريد	لا شئ	بدون تغير	لا شئ	مولد المشقوق



الشكل 2.19: لزوجة محاليل السكروز المائية كتابع لـــ (a) تركيز السكروز (20°م) ودرجة الحرارة (40 % سكروز) (بحسب *Shallenberger* و*Birch*، 1975)

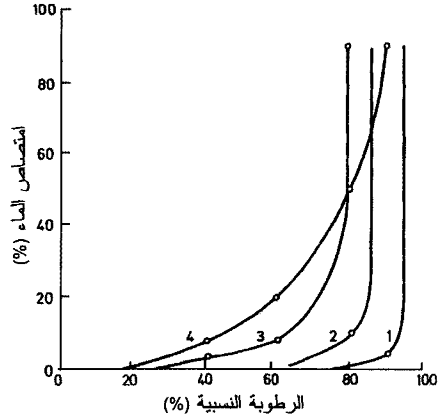
تعتمد لزوجة شراب الغلوكوز على تركيبه. إذ إنّها تزداد مع زيادة نسبة الكربوهيدرات كبيرة الوزن الجزيئي (الشكل 3.19).



الشكل 3.19: لزوجة بعض محاليل السكر. شراب الغلوكوز 78:DE40 وزناً-%؛ شراب الغلوكوز 77:DE60 وزناً-%؛ كل محاليل السكر الأخرى: 70 وزناً-% (بحسب *Koivistoinen*، 1980)

يظهر (الشكل 4.19) مميزات امتصاص الماء لُمحلّيات عديدة. يُعدّ السوربيتول والفركتوز مسترطبان جداً، في حين تمتص

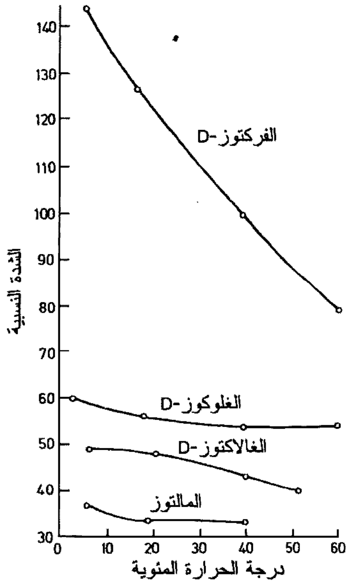
السكريات الأخرى الماء فقط في الرطوبة النسبية الكبيرة. جرت تغطية التفاعلات الكيميائية للسكريات بالتفصيل في الفصل 4. وسوف نركِّز هنا فقط على التفاعلات الهامة من وجهة النظر التكنولوجية.



الشكل 4.19: امتصاص الماء من قِبل السكريات في درجة حرارة الغرفة العادية.
(1) السُكروز (2) زيليتول (3) فركتوز (4) سوربيتول (بحسب *Koivistoinen*، 1980)

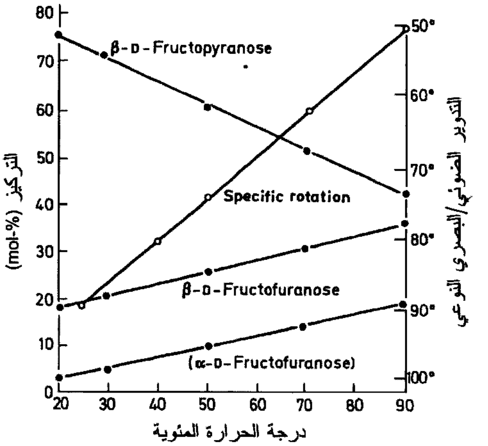
تُعدّ كل السكريات ذات المجموعات المختزلة الحرة فعّالة جداً. وتكون أحاديات السكاريد ثابتة في المحاليل الحمضية الخفيفة، في حين تتحلمه ثنائيات السكاريد لتعطي أحاديات السكاريد. يُعدّ الفركتوز ثابتاً على نحو أعظمي عند pH 3.3؛ والغلوكوز عند pH 4.0. وتعُمّ تفاعلات التجفاف عند pH القليلة، في حين تحدُث مُراتبة *Lobry de Bruyn – van Ekenstein* عند pH المرتفعة. ولا تُعدّ السكريات المُرجعة ثابتة في المحاليل القلوية الخفيفة، بينما يكون الثبات الأعظمي لثنائيات السكاريد غير المرجعة، مثال، السكروز، في هذه الناحية من الباهاء.

إنّ الثبات الحراري للسكريات متغيِّر تماماً أيضاً. إذ يمكن تسخين السكروز والغلوكوز في المحاليل المعتدلة حتـــى 100°م، ولكن الفركتوز يتفكّك عند درجة حرارة 60°م تقريباً.



الشكل 5.19: شدة حلاوة السكر مقابل درجة الحرارة.
إنّ حدّة تذوق السكروز في كل درجات الحرارة هي 100
(بحسب *Shallenberger*، 1975)

تُعدّ السكريات الكحولية ثابتة جداً في المحاليل الحمضية والقلوية. وتوجد قيم حدّة التذّوق النسبية لمختلف المحلّيات في (الجدول 1.19) وتعتمد حدّة التذوّق ضمن الغذاء على سلسلة من المتشابتات، مثال، العبير، pH أو قوام الغذاء. تُعدّ الكريمات والهلامات ذات المقادير المتساوية من المحلّيات أقلّ حلاوةً عادةً من المحاليل المائية المناسبة. وقد تعتمد حِدّة التذوّق أيضاً على درجة الحرارة يُظهر (الشكل 5.19)، هذا التأثيرالقوي خصوصاً مع الفركتوز - فمحاليل الفركتوز الساخنة أقل حلاوة من الباردة. أمّا سبب هذه التأثيرات فهو توازن الكتلة لمُصاوغات isomers السكر في المحلول. فعند درجات الحرارة الكبيرة يهبط تركيز الفركتوبيرانوز-β-D الحلو جداً لصالح كلٍ من الفركتوفورانوز-α-D والفركتوفورانوز-β-D الأقلّ حلاوةً (الشكل 6.19). ولا يحدُث مثل هذا الانزياح الكبير في تراكيز المتصاوِغات مع الغلوكوز، وبالتالي، لا تتبدّل حدّة تذوقه الحلو، نسبياً في المجال 5-50°م.



الشكل 6.19: توازن التدوير المتبدّل للفركتوز كمتأثّر بدرجة الحرارة (بحسب *Shallenberger*، 1975).

3.1.19 الخواص التغذوية/الفيزيولوجية Nutritional/Physiological Properties

1.3.1.19 الاستقلاب Metabolism

يُعيَّن دور الكربوهيدرات في الاستقلاب على نحو أوّلي بقابلية ثنائيات السكاريد للحلمهة في السبيل المعدي المعوي وبآليات امتصاص أحاديات السكاريد.

إنَّ الكائنات البشرية تحلمه السُكروز واللاكتوز وقليلات السكاريد من نمط المالتوز والإيزومالتوز. وإنَّ إنزيم اللاكتاز المسؤول عن حلمهة اللاكتوز، يُفتقد عند بعض البالغين. يُنقل الغلوكوز والغالاكتوز على نحو فعّال، في حين تُنقل كل أحاديات السكاريد الأخرى بوساطة الانتشار فقط. وتحدث فسفرة السكر على نحو تفضيلي في الكبد. ويمكن لكل أحاديات السكاريد التـــي تُستقلب أن تُحوَّل فيما بينها interconverted. تُؤكسد الكحولات السكرية: السوربيتول ← فركتوز، الزيليتول ← زيلولوز. على كل حال، يدخل الغلوكوز فقط استقلاب الطاقة المُنظَّم والمعتمد على الإنسولين ويمكن استعماله في كل النسج. يُحوَّل الغالاكتوز سريعاً إلى غلوكوز وهو بالتالي يعادل الغلوكوز تغذوياً. ويسبب التناول الفموي للغلوكوز والغالاكتوز زيادة سريعة في مستويات سكر الدم وبالتالي إفراز الإنسولين. تُستقلب كل أحاديات السكاريد الأخرى على نحو أولي بوساطة الكبد ولا تؤثّر في حالة الغلوكوز أو إطلاق الإنسولين مباشرةً.

2.3.1.19 منسب (دليل) سكر الدم Glycemic Index

أُدخِل منسب (دليل) سكر الدم (GI) من أجل التعيين الكمي للتأثير الرافع لسكر الدم للكربوهيدرات. ولتعيين GI، تقاس مدّة الزيادة في سكر الدم ومداها بعد استهلاك 50 غ من الكربوهيدرات من الغذاء. فالقيمة المرجعية هي الزيادة في سكر الدم بعد تناول 50 غ من الغلوكوز (GI = 100%). يُعد GI للمالتوز (105) أكبر، ولكن GI للسكروز (65) وللاكتوز (46) وللفركتوز (23) أخفض.

وأُدخِل عبء (حِمل) سكر الدم (GL) glycemic load لمُراعاة كمية الغذاء المستهلكة. وتشير هذه القيمة إلى العبء الإجمالي لسكر الدم لجزء من الغذاء المستهلك. وتوجد النتائج على شبكة الإنترنيت. فالمستهلك، وخصوصاً السكريين، ينبغي أن يحبِّذوا الأغذية التـــي تحتوي كربوهيدرات ذات قيمة GL منخفضة.

3.3.1.19 الغذاء الوظيفي Functional Food

تُعدّ بعض قليلات السكاريد ملائمة للشقّاء bifidogenic (الجدول 2.19) لأنها تدخل الأمعاء الغليظة وتعزِّز نمو الجراثيم الشقّاء Bifidobacteria فيها. وهذا مرغوب لأنها بنفس الوقت تكبح الكائنات الحية المجهرية الممرضة (الأمعائيات والمطثيّات)، التـــي لا تستطيع استقلاب قليلات السكاريد هذه. وبعيداً عن الفيتامينات والمواد الطبيعية ذات التأثير المضاد للأكسدة والمعادن والعناصر النادرة، والحموض الدهنية عديدة اللاتشبُّع *n*-3 و*n*-6 والفيتو ستيرولات (قارن 3.2.8.3)، تنتمي قليلات السكاريد الملائمة للشقّاء bifidogenic إلى مكوِّنات الأغذية الوظيفية. فهي منتجات لا تمتلك قيمة تغذوية صرفة وحسب، بل تقدِّم أيضاً ميزة فيزيولوجية يعتقد أنها تعزِّز الصحة. لا يُعدّ هذا التعريف واضحاً لأنه يتضمَّن الكثير من الأغذية الشعبية، مثل الماء، الذي يمنع تكوين حصيات الكلية والمثانة. تحتوي الأغذية الوظيفية، مثال، المواد التـــي تثبط السرطان وتنقص الكوليستيرول وتُحصِّن ضد عداوى السبيل المعدي المعوي وتنقص ضغط الدم وغير ذلك. وينبغي ضبط المُنتج على نحو ملائم بحيث لا يخيِّب أمل المستهلك سواء ألبّـــى هذه المتطلبات فعلياً أم لا (DeRoos, Katan, 2004). تنتمي قليلات السكاريد الملائمة للشقّاء والإنولين inulin (قارن 22.4.4.4) إلى مجموعة ما قبل الأحياء *prebiotics*. إنها مواد قابلة للهضم تعزِّز نمو الجراثيم الشقّاء في الأمعاء وربما أيضاً نمو كائنات حية مجهرية أخرى. وبهذه الطريقة، ينبغي أن تكتنف تأثيرات إيجابية في الصحة (قارن Probiotics، 2.1.2.10).

4.1.19 السكريات إفرادياً والسكريات الكحولية Individual Sugars and Sugar Alcohols

1.4.1.19 السكروز (سكر الشمندر، سكر القصب) Sucrose (Beet Sugar, Cane Sugar)

1.1.4.1.19 تمهيد عام General Outline

يتوزع السكروز على نطاق واسع في الطبيعة وخصوصاً في النباتات الخضراء والأوراق والسويقات (قصب السكر 26-12%؛ الذرة الحلوة 12-17%؛ الدُخن السكري 7-15%؛ نسغ النخل 3-6%) وفي الفاكهة والبذور (الفاكهة المنّواة، مثل الخوخ؛ الفاكهة اللبيّة، مثل التفاح الحلو/السكري؛ اليقطين؛ الخرّوب أو خبز القديس جون St. John's bread؛ الأناناس؛ الجوز؛ الكستناء)؛ وفي الجذور والجذامير (البطاطا الحلوة 2-3%؛ الفول السودانـــي 4-12%؛ البصل 10-11%؛ جذور الشمندر وأشكاله النوعية المختارة 3-20%). أمّا أهم مصدرين لإنتاج السكروز فهما قصب السكر *(Saccharum officinarum)* والشمندر السكري (الأنواع *Beta vulgaris ssp. Vulgaris* var. *altissima*). ويميِّز سكر القصب وسكر الشمندر بوساطة طيف من المواد المرافقة وبالنسبة $^{13}C/^{12}C$، التـــي يمكن استخدامها للإستعراف/تحديد الهوية (قارن 3.4.18).

الجدول 3.19: الإنتاج العالمي للسكر (الشمندر/القصب)

السنة	الانتاج الاجمالي 10^6 t	سكر القصب %
1900/01	11.3	47.0
1920/21	16.4	70.5
1940/41	30.9	62.3
1960/61	61.1	60.3
1965/66	71.1	61.8
1970/71	82.3	64.2
1975/76	92.2	64.6
1980/81	98.4	66.6
1981/82	108.5	66.2
1982/83	98.6	62.9
1996	124	
1999	133	
2003/04	146	76.0

يُعدّ السكروز السكر الهام جداً اقتصادياً ويُنتج صناعياً بالكمية الأكبر. ويوفّر (الجدول 3.19) نظرة عامة عن الإنتاج العالمي السنوي لسكر الشمندر والقصب. أمّا (الجدول 4.19) فيضع المنتجين الرئيسيين في قائمة بينما يعطي (الجدول 5.19) استهلاك السكر في بعض الدول.

الجدول 4.19: إنتاج الشمندر السكري وقصب السكر والسكاروز عام 2006 (1000 طن)

القارة	سكر القصب	سكر الشوندر	السكروز[a]
العالم	1,392,365	256,407	2264
افريقيا	92,540	5682	16
أمريكا الوسطى	91,417	–	5
أمريكا الشمالية	26,835	29,751	11,000
أمريكا الجنوبية والكاريبي	661,456	2225	1732
آسيا	569,852	36,224	365
أوروبا	60	182,525	128
اقيانوسيا	41,622	–	12

البلد	سكر قصب	البلد	سكر شمندر	البلد	سكاروز[a]
البرازيل	455,291	روسيا	30,861	كولوكيا	1722
الهند	281,170	فرنسا	29,879	اندونسيا	205
الصين	100,684	الولايات المتحدة	28,880	الصين	46
المكسيك	50,597	أوكرانيا	22,421	بنغلاديش	36
تايلاند	47,658	المانيا	20,647	مأينامار	31
باكستان	44,666	تركيا	14,452	المملكة المتحدة	27
كولومبيا	39,849	بولندا	11,475	ليتوانيا	26
أستراليا	38,169	ايطاليا	10,641	بلجيكا	22
اندونيسيا	30,150	الصين	10,536	كوريا	18
الولايات المتحدة	26,835	المملكة المتحدة	7150	تايلاند	18
Σ (%)[b]	78	اسبانيا	6045	Σ (%)[b]	75
		Σ (%)[b]	75		

[a] كسكر خام (مثفل)

[b] الانتاج العالمي = 100%

يُعدّ العسل أقدم مُحلّي معروف وقد حلّ محله حديثاً نسبياً سكر القصب. وقد جُلِب سكر القصب إلى أوربا من بارزا/الاسم القديم لإيران Persia من قِبل العرب. وبعد الحروب الصليبية Crusades جرى استيراده عبر قبرص والبندقية ولاحقاً، من هولندا على نحو أولي، من كوبا والمكسيك والبيرو والبرازيل.

وفي عام 1747 اكتشف *Maggraf* السكروز في الشمندر وكان *Achard* عام 1802 أول من أنتج السكروز تجارياً من الشمندر السكري. وكان للمصدر الجديد للسكر أهمية اقتصادية عندما أمكن زيادة تراكم السكروز في الشمندر بوساطة انتخاب واستيلاد النبات.

الجدول 5.19: استهلاك السكر في دول منتقاة عام 2003.

البلد	الاستهلاك[a]
البرازيل	53.4
المكسيك	52
اوستراليا	50.5
المانيا	63.2
الاتحاد الأوروبـــي	34.2
الاتحاد السوفياتي سابقاً	33.2
الولايات المتحدة	27.9
تركيا	22.4
الهند	16.7
الصين	7.8

[a] كغ/بالسنة/للشخص

2.1.4.1.19 إنتاج سكر الشمندر Production of Beet Sugar

سيوصف أولاً عزل سكر الشمندر لأن العمليات المستخدمة في تحضير هذه المادة وفصلها تم تطويرها نحو الكمال. وكانت هذه العمليات قد حُوِّلت مؤخّراً إلى إنتاج سكر القصب إنطلاقاً من مرحلة تركيز العصير النقي. في الحقيقة، جرى تصنيع سكر القصب على نحو بدائي تماماً لمدّة طويلة.

أدت جهود الانتقاء المطوّلة إلى الشمندر السكري الذي يصل محتوى السكروز الأعظمي فيه 15-20% في أواسط أكتوبر. وكان وسطي السكروز خلال 85-1980 في جمهورية ألمانيا الفيدرالية 16.3%. بلغ الإنتاج البدئي من قِبل Achard 4.5كغ/100 كغ شمندر وزاد إلى حوالي 14 كغ. وحالياً، تمتلك ضروب الشمندر محتوى سكري أكبر ومقادير أقل من المواد غير السكرية. ولدى هذه الضروب شكلاً مُحبَّباً تشريحياً، أي أنها صغيرة ونحيلة ذات سطح أملس وبنية نسيجيية صلبة. وبما أنّ تراكم السكر في الشمندر يصل ذروته في أكتوبر ويتفكّك بسبب التنفس الحاصل أثناء التخزين اللاحق للشمندر، فإن الشمندر يُصنّع سريعاً من نهاية سبتمبر إلى أواسط ديسمبر.

تحتوي خلاصة سكر الشمندر حوالي 17% سكروز و0.5% مادة غير عضوية و1.4% مادة عضوية غير السكروز. وإن محتوى السكر المنقلب والرافينوز هو 0.1% (قد يصل هذا إلى 2% في دبس السكر molasses). يُعدّ ثلاثي السكاريد الكيستوز Kestose (قارن 2.3.4)، الموجود في الخلاصة، نتاجاً اصطناعياً في سياق تصنيع الشمندر. وإضافةً إلى المواد البكتيكية pectic، تحتوي خلاصة الشمندر صابونينات مسؤولة عن إرغاء الخلاصة وترتبط مع السكريات. أمّا المقومات غير السكرية ذات الأهمية الخاصة التـــي تحتوي النتروجين فهي البروتينات والحموض الأمينية الحرّة وأميداتها (مثال، الغلوتامين) وبيتائين الغليسين ("betaine"). تكوِّن هذه المقومات 0.3% من الشمندر وحوالي 5% من دبس السكر. يحتوي رماد الشمندر حوالي 28% بوتاسيوم و4% صوديوم و5% كالسيوم و13% حمض الفسفوريك وعلى آثار من عناصر كثيرة. وتتضمن المقوِّمات غير السكرية لخلاصة السكر أيضاً مركبات ذات رائحة قابلة للتقطير بالبخار، وحموض فينولية، مثال، حمض الفيروليك ferulic acid وإنزيمات الشمندر الكثيرة التـــي يُزال نشاطها جداً أثناء تحضير الخلاصة. تستطيع هذه الإنزيمات، مثال، أكسيداز عديد

الفينول تحريض الإسوداد عبر بناء الميلانين، مع انتقال اللون أثناء استخلاص الشمندر إلى خلاصة السكر الخام.

يكتنف تصنيع الشمندر الخطوات التالية:

- *الغسل والتنظيف* في شلال الماء المتدفق والمغاسل الدوارة.
- *التقطيع* بالآلات إلى قطع رقيقة (cossettes) ذات شكل "أشرطة الحذاء" ثخانتها 2-3 ملم وعرضها 4-7 ملم.
- *الإستخلاص* بالترشيح وتصفية شرائح الشمندر. ويُضبط ماء الإستخلاص إلى pH 5.6-5.8 وإلى 30-60°dH بوساطة $CaCl_2$ أو $CaSO_4$ لتثبيت المواد الهيكلية للشرائح في خطوة الضغط التالية. ولمسخ الخلايا تُسخَّن الشرائح أولاً إلى 70-78°م إلى حوالي 5 دقائق (تسخين تمهيدي) ثم تستخلص عند درجة الحرارة 69-73°م لمدة 70 إلى 85 دقيقة. ولإزالة الكائنات الحية المجهرية الأليفة للحرارة في جملة الإستخلاص، يضاف محلول الفورمالدهيد 30-40% على نحو متقطِّع إلى المادة الخام بفواصل 8-24 ساعة بمقادير 0.5-1% من العصير الخام المتراكم ساعيّاً. كان هذا يُنجز يوماً ما في ما يدعى بمجموعة مترابطة من 12-14 حاوية (ناشِرات) أسطوانية مجهزة بمناخل سفلية موصولة على التسلسل وتشتغل على نحو متقطِّع على مبدأ التيار المعاكِس. وقد استُبدِل تشغيل هذه الحاويات اليوم إلى حدّ كبير ببُرج استخلاص مستمر ومُشغَّل أوتوماتيكياً تُدخل فيه قطع الشمندر عند القاع أثناء جريان سائل الإستخلاص من الأعلى. وتُفرَّغ القطع المستخلصة (اللب) من الأعلى. يحتوي اللب سكراً ثُمالياً تقريباً 0.2% من وزن الشمندر الجاف. يُضغط اللب ويجفّف بمجففات يدوية ويُكوَّر إلى قطع صغيرة. إنّه ينفع كغذاء للماشية. ويُضاف 2-3% من دبس السكر molasses قبل التجفيف وللإغناء بالنتروجين يضاف أحياناً اليوريا urea.
- *تنقية خلاصة السكر الخام* (التكليس وإضافة الكربونات). تؤدي تنقية العصير إلى إزالة 30-40% من المواد غير السكرية ولها الأغراض التالية:
  - إزالة الألياف وثمالة الخلية.
  - ترسيب البروتينات وعديدات السكاريد (البكتينات والأرابانات arabans والغالاكتانات)
  - ترسيب الأنيونات اللاعضوية (الفسفات والسلفات) والعضوية (السيترات والمالات والأُكسالات) كأملاح الكالسيوم وترسيب أيونات المغنيزيوم مثل $Mg(OH)_2$.
  - تدرّك السكر المُرجِع (السكر المنقلب، الغالاكتوز) وبالتالي كبح تفاعل *Maillard* أثناء التبخّر.
  - تحوّل الغلوتامين إلى حمض بيروليدون الكربوكسيليك والأسباراجين إلى حمض الأسبارتيك. على كل حال، تحدث هذه التفاعلات جزئياً فقط ضمن الشروط الاعتيادية من تنقية العصير.
  - امتزازالأصبغة على $CaCO_3$ المتكوِّن.

إضافة إلى ذلك، يجب أن تكون الكدارة قابلةً للترويق والترشيح بسهولة.

يكُون العصير الخام من برج الإستخلاص عكراً ذا لون أسود رمادي بسبب الأكسدة الإنزيمية للفينولات، وخصوصاً التيروزين، وبسبب وجود معقدات حديد الفينول. وللعصير الخام pH 6.2 ويحتوي على وسطي 15% من المواد الصلبة، ومنها السكروز الذي يقدّر بحوالي 13.5% ويُرشّح ميكانيكياً أولاً، ثم يعامل بلبن الكلس في خطوتين (قبل التكليس والتكليس الرئيس). يُجرى قبل التكليس في الدرجة 60-70°م و pH 10.8-11.9 لمدة 20 دقيقة على الأقل. أمّا التكليس الرئيس فيُجرى في الدرجة 80-85°م لمدة تقارب 30 دقيقة ومحتوى CaO إجمالي 2-2.5% في العصير. يترسَّب عدد من الحموض العضوية والفسفات بقدر ما تتندّف أملاح الكالسيوم والغروانيات.

وبغرض إزالة الكالسيوم الزائد، وتفكيك سكرات الكالسيوم ($C_{12}H_{22}O_{11} \times 3CaO$) المتكونة، وتحويل المواد الصلبة المسببة

للعكر الراسب إلى شكل أكثر قابلية للترشيح، يُعامل المحلول سريعاً بمقدار من غاز ثنائي أكسيد الكربون اللازم لتكوين كربونات الكالسيوم. وتنجز إضافة الكربونات أيضاً في خطوتين. تجري خطوة إضافة الكربونات الأولى عند 85°م، وتُضبط pH إلى 10.8-11.9. وتُفصل الكُدارة المتكوِّنة (50-60 غرام مواد صلبة/لتر) عند الدرجة 90-95°م بوساطة وسائل الإبانة والمراشِح والغسل على المراشح حتـــى محتوى السكر الباقي 0.1-1%. وفي خطوة إضافة الكربونات الثانية تبلغ pH 8.9-9.2 عند درجة الحرارة 94-98°م. يُرشَّح المقدار الصغير من الكدارة (1-3 غرام مواد صلبة/لتر). ولتخفيف اللون وتثبيته أثناء التبخير اللاحق، يُضاف 50 غرام/م^3 من SO_2 (سلفتة) على نحو متكرر إلى الشراب الخفيف (العصير). وتجري تصفية المحلول مجدّداً بالترشيح، وأخيراً ينتُج عصير خفيف/رقيق صافٍ وخفيف اللون فيه 15 إلى 18% مواد صلبة. وبعيداً عن عمليات التنقية الكلاسيكية للعصير، ثمّة عمليات مختلفة معروفة ذات مزايا ومساوئ. إنها تعطي عصائر معاملة بالكربونات يمكن إبانتها وترشيحها على نحو أسهل. لكن هذه العصائر عطوبه بالحرارة أكثر بسبب عدم التخريب الكامل للسكر المنقلب وبالتالي يتغيّر لونها بالتبخير.

تُعدّ مبادلات الأيونات هامة الآن في تنقية العصير. إنها ترقّق الشراب الخفيف وتمنع تكوين القِشر الصلب على وشائع التبخير. ويُعدّ استبدال الأيونات الترابية القلوية (Mg) بالأيونات القلوية ذا منافع لأنه ينقص فقدان السكر في دبس السكر molasses 30% تقريباً بسبب التميّه الأقوى للأيونات الترابية القلوية. ومن الممكن تبييض الشراب الرقيق بالكربون المُنشّط أو بمبادلات الأيون ضخمة الثقوب، التـــي تربط الأصبغة بالإمتزاز على نحو رئيس. يمكن إنجاز الإزالة الكبيرة (85%) من المواد غير السكرية مع الزيادة المناسبة في إنتاج السكر عبر توليف مبادلات الكاتيون (الشكل H^+) والأنيون (الشكل OH^-) (إزالة الملح كاملاً). ولكبح الإنقلاب أثناء انخفاض pH المؤقت، يجب إجراء العمل في درجات حرارة منخفضة (14°م). ويمكن استخدام درجات حرارة أعلى (60°م) عندما تُستبدل الكاتيونات أولاً بأيونات الأمونيوم التـــي تُزال بعد ذلك كأمونيا/نشادر بمساعدة مبادِل أنيون أو التثبيت على مبادِل بفراش مختلط. وبالمقارنة مع المعاملة بالكلس وثنائي أكسيد الكربون، فإنّ الإزالة الكاملة للملح لم تنل الإستحسان بعد.

- يُنجز *تبخير الشراب الرقيق* (15-18% مواد صلبة) بالتبخير متعدد المراحل (مبخرات الغشاء النازل، أو مبخرات الدوران الطبيعي أو القسري). يُحافظ على الشروط القلوية الخفيفة (pH 9) لمنع إنقلاب السكروز. تنقُص درجات الغليان في المجال 130-90°م. ويُرشَّح الشراب الكثيف الناتج (ينتج 25-30 كغ/ 100كغ شمندر) مرة أخرى حالاً. يحتوي الشراب 68-72% مواد صلبة ومحتوى السكروز 61-67%. للشرابات الخام والرقيقة والثخينة نسبة نقاوة تقارِب 89، 92 و93 على التوالي، أي النسب المئوية للسكروز على أساس المادة الجافة.

تترسَّب أملاح الكالسيوم أثناء التبخّر ويُحوَّل الغلوتامين المتبقي إلى حمض بيروليدون الكربوكسيليك بخفض الباهاء، يحدث التدرُّك القلوي للسكر إلى مدى قليل ويحدُث اسمرار الشراب بسبب تفاعل *Maillard* وتكوّن الكاراميل/السكر المحروق caramelization، اعتماداً على عملية المعالجة (درجة الحرارة وزمن الإقامة في مراحل التبخير).

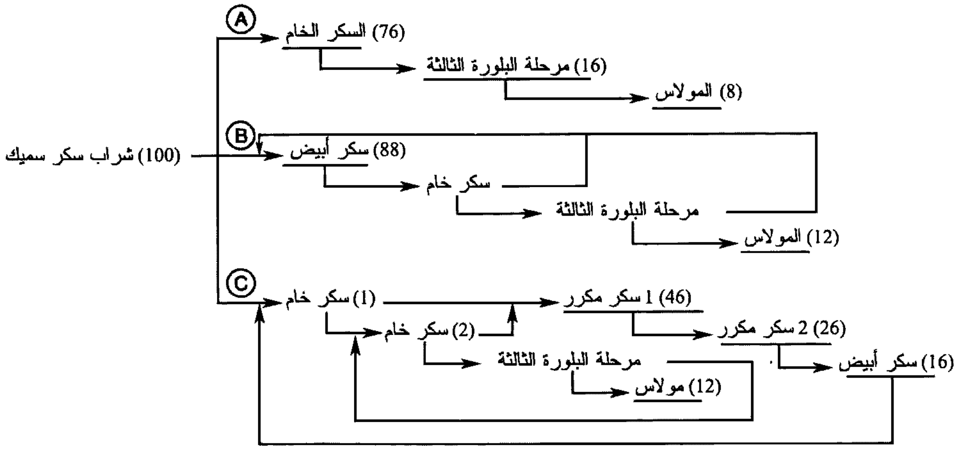
- *التبلور*: يمكن استخدام التبلور عديد المراحل لعزل 85-90% من السكروز المحتوى في الشراب السميك. يوجد السكروز الباقي وخصوصاً كل المواد اللاسكرية في السائل الأم الأخير الذي يدعى دبس السكر. وإن عملية التبلور هي عملية غير مستمرة غالباً. ولكن، ثمّة جهود تُبذل لإدخال عملية مستمرة (تبلور بالتبخير وتثفيل).

يُبخَّر الشراب السميك في جهاز غليان عند ضغط 0.2-0.3 بار ودرجة حرارة 65-80°م حتـــى إنجاز فوق التشبُّع بقليل (تبلور بالتبخير) ثم يُبدأ بالتبلور عبر البذر، مثال، عبر إضافة مبعثر من بلورات السكروز (0.5-30 ميكرومتر) في ايزو البروبانول. ويُغلى المزيج إضافياً حتـــى تكتسب البلورات الحجم المطلوب. وينبغي منع تكوين البلورات الجديدة وتكتُّل

البلورات في هذه العملية، بوساطة التدوير الشديد (توليد البخار والتحريك). تُفرَّغ العجينة البلورية magma ذات المحتوى البلوري 50-60% في أدوات الهرس للمجانسة بالتحريك الثابت في درجة حرارة ثابتة.

يحدث تبلور إضافي بالتبريد البطيء جداً إلى 35-40°م (التبلور بالتبريد). يجب الحفاظ على لزوجة الهريس في هذه العملية عبر إضافة الماء أو الشراب الأم. ويُستخدم التبلور بالتبريد اليوم فقط للعجينة البلورية الناتجة، ولكنه سيكون هاماً من أجل السكّر الخام والسكر الأبيض. بعد ذلك يُثفّل السكر البلّوري من الهرّاسات في سِلال التثفيل، لإزالة السائل الأم المسمّى بالشراب الأخضر، الذي يُعاد إلى العملية. ثم يُحرَّر السكر (باستثناء السكر الخام) من الشراب الملاصق عبر الغسل بالماء والبخار الساخن في المثفلة. ثم يُرتجع محلول السكر الناتج (شراب الغسل) إلى عملية التبلور. وإن وجود تراكيز كبيرة من الرافينوز (<1% على أساس المادة الجافة) يُنقِص سرعة تبلور السكروز ويُنتِج بلورات إبرية الشكل. ولهذا السبب يُشطر الرافينوز بوساطة الغالاكتوزيداز الألفا.

يمكن تصنيع الشراب السميك في هذا الأسلوب إلى السكر الخام أو السكر الاستهلاكي (السكر الأبيض أو السكر المكرَّر)، اعتماداً على عملية التصنيع. وإنّ مخططات البلورة المتنوعة مبسَّطة في (الشكل 7.19) يحتوي السكر الخام على 1-1.2% مواد عضوية غير سكرية و0.8-1% من المواد اللاعضوية اللاسكرية و1-2% ماء، وهو ذو لون أصفر خفيف إلى بنـــي داكن بسبب الشراب اللاصِق. ومثل السكر الناتج لاحقاً (3-4% من المواد العضوية اللاسكرية و1.5-2.5% من المواد اللاسكرية اللاعضوية و2-3% ماء) يحصل عليه في مرحلة التبلور الأخيرة، فإن السكر الخام غير ملائم عموماً للاستخدام المباشر. بل يُكرَّر إلى السكر الاستهلاكي في مصفاة التكرير.

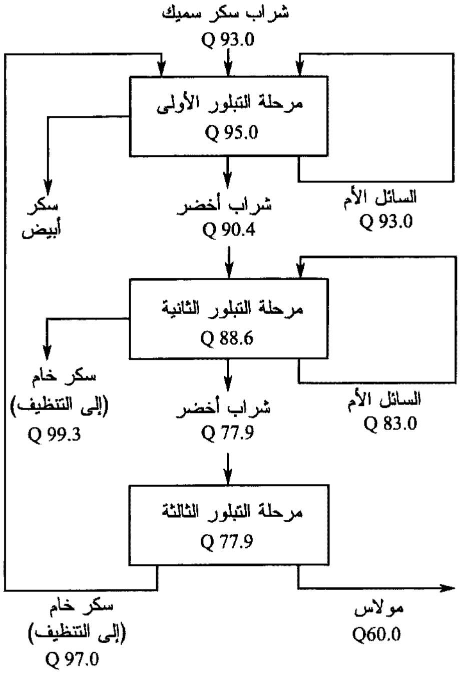


الشكل 7.19: ترسيم التبلور لإنتاج (A) السكر الخام، (B) السكر الأبيض، و(C) السكر المكرّر. إنتاج السكروز (%)، استناداً على مقدارالسكروز المضاف بوساطة الشراب السميك، معطىً بين قوسين خلف المنتجات النهائية (الموضوع تحتها خط).

يُهرس السكر في مصفاة التكرير إلى عجينة بلورية/صهارة، ويثفّل ويغسل بالماء والبخار (التنظيف). وبالتالي، يعطي مباشرةً سكّر المستهلك المسمّى السكّر النظيف. وإن الإحتمال الآخر هو إذابة السكر وتلقيم الشراب الناتج (السائل) إلى عملية التبلور التـــي تعطي بعد ذلك السكر المكرّر، السكر المستهلك ذا الجودة العالية.

يظهر ترسيم مبسَّط للتبلور لإنتاج السكر الأبيض في (الشكل 8.19) وبعد التنظيف والإذابة، يغلى السكر الخام والسكر الناتج لاحقاً المتراكم في سياق العملية، مع الشراب السميك، ويُبلور الجزء الرئيس من السكر أخيراً من المحلول زائد التشبُّع كسكر أبيض. وإنَّ التثفيل عند 40-45°م لا يعطي بلورات 2-4 ملم (السكر الناتج – الأول) فحسب، بل أيضاً شراب التثفيل

(الشراب الأخضر) الذي يُخضع لخطوتـــي تبلور إضافيتين. وإنّ البقية الأخيرة، الشراب الأسمر اللزج جداً، هو دبس السكر. وفي تحويل الشراب السميك إلى سكر مكرَّر، يُعزل أولاً السكر الخام على نحو كبير. ثم يُذاب ويُرتجع إلى عملية التبلور. وبهذه الطريقة، تكون العملية مستقلة عن التباينات في جودة الشراب السميك.



الشكل 8.19: تبخير السكر الأبيض وبلورته. حاصِل الإنتاج Q: % سكاروز بالمادة الجافة.

كان فقد التصنيع في استخلاص السكروز من الشمندر عام 1974 تبلغ 0.4-0.9% (السكر معيَّن بقياس الاستقطاب؛ واستناداً على وزن الشمندر المصنّع) وعند مقارنتها بالعام 1950، فإنها تمثّل تحسُّناً معتداً في إنتاج السكروز (الجدول 6.19). ويتجلّى هذا التقدم التكنولوجي أيضاً في ارتفاع إنتاجية العمل (دقيقة عمل/طن شمندر)، التـــي كانت 130-150 دقيقة في عام 1950 ولكنها فقط 12-30 في عام 1974.

الجدول 6.19: فقد[a] الإنتاج أثناء استخلاص السُكروز من الشمندر السكري.

خطوة التصنيع	1950	1974
استخلاص شرائح الشمندر	0.4–0.5	0.15–0.25
تنقية مستخلص السكر	0.1–0.2	0.02–0.05
خطوات أخرى	0.6–0.8	0.25–0.90
العملية الإجمالية	1.1–1.5	0.42–0.60

[a] كمية السكر % على أساس وزن الشوندر المصنّع

3.1.4.1.19 إنتاج سكر القصب Production of Cane Sugar

يبدأ تصنيع قصب السكر بالعصر للحصول على العصارة الحلوة من القصب المغسول جيداً. ولهذه الغاية، يتحرّك القصب إلى آلات التقطيع حيث تقطّع السكاكين السويقات ثم تتحرك إلى آلات العصر حيث تقوم سلسلة من البكرات الفولاذية الثقيلة الدوارة بعصر القصب تحت ضغط كبير. إذ يُزال أكثر من 60% من وزن القصب بعد البكرة الأولى على شكل عصارة تحتوي 70% أو أكثر من محتوى السكروز في القصب. ويوفّر العصر المتكرر نتاج سكروز 93-97.5%. وقد يجمع العصر مع

الإستخلاص بمزج "تفل قصب السكر bagasse" (القصب المضغوط) بالماء الحار أو عصير القصب المخفّف الساخن، متبوعاً بضغط نهائي. وتُطبّق الخبرة المكتسبة من الإنتاج المستمر لشراب الشمندر الرقيق على إنتاج سكر القصب، متضمنةً إدّخار الطاقة الناتجة وزيادة إنتاج السكر.

وتُجرى تنقية الخلاصة الخام الحمضية قليلاً (pH 5.0-4.8) واستعدادها بالمعاملة مع الكلس lime أو الكلس وثنائي أكسيد الكربون. وإنّ العملية اللاحقة على الشراب الصافي المنقّى تتوازى مع عملية تصنيع الشمندر السكري. ويبلغ إنتاج سكر القصب الخام 6-11% من وزن القصب. يستخدم "تفل قصب السكر" كوقود، ولصنع ألواح الجدران أو يستخدم كمادة عازلة.

4.1.4.1.19. المصادر الأخرى لإنتاج السكروز Other Sources for Sucrose Production

تفيد بعض النباتات غير الشمندر السكري وقصب السكر كمصادر للسكروز:

يُحصل على *سكر التمر Date Sugar* من الثمار الحلوة اللحمية fleshy لنخيل التمر (الجزائر والعراق)، التـي تحتوي حتـى 81% من السكروز من مكوناتها الصلبة.

سكر النخيل Palm Sugar من أنواع النخيل المتنوعة مثال، النخيل التدمري وعصارة النخيل الطازجة Toddy palm، وجوز الهند ونخيل نيبا Nipa palm النامية في الهند وسيرلانكا وماليزيا والفيليبين على التوالي.

يُحصل على *سكر القيقب Maple Sugar* من شجرة القيقب *(Acer saccharum)*، الموجودة في أمريكا الشمالية (الولايات المتحدة الأمريكية وكندا) واليابان. إنّ العصارة التـي تقطُر من الفجوات المثقوبة في جزع شجرة القيقب، تجري نزولاً عبر ركائز معدنية إلى سطول معدنية. وتحتوي هذه العصارة حوالي 5% سكروز، ومقادير قليلة من الرافينوز وبعض قليلات السكاريد الأخرى ذات البنـى غير المعروفة. إنها تُسوَّق على شكل مركّز إما كشراب القيقب أو سكر القيقب. وتُعدّ المواد العبيرية مقوّمات هامة لهذه المنتجات. ويحتوي الشراب أيضاً حموضاً متنوعة، مثال حموض السيتريك والماليك والفوماريك والغليكوليك والسكسونيك. أمّا المكوِّن الرئيس لسكر القيقب فهو السكروز (88-99% من كل المواد الصلبة). تتضمن المقومات العبيرية الفانيلين وألدهيد السيرنجيك وثنائي هيدروكونفيريل الكحول وميثيل كيتون الفانيلّويل والفرفورال.

سكر السرغوم تحتوي سويقات سرغوم السكر *(Sorghum dochna)* 12% سكروز. كان هذا المصدر هاماً في البداية في الولايات المتحدة الأمريكية. يُصنّع سرغوم السكر إلى شراب السرغوم على نطاق ضيّق في المزارع الإفرادية في وسط غرب الولايات المتحدة.

5.1.4.1.19 الرزم والتخزين Packaging and Storage

يُرزم السكروز في ورق، وأكياس ليفية أو كتانية، وفي صناديق كرتونية، وحقائب ورقية أو أوعية مخروطية، وفي حاويات زجاجية وفي رقائق عديد الإيتيلين؛ وتفيد الأخيرة كبطانة في الحاويات الورقية والليفية والخشبية.

يُخزن السكر عند رطوبة نسبية 65-70% في شكله المقلقل في أوعية أو بتكديس الأكياس الورقية أو الليفية. ويوزّع السكر غير المحزوم، الفرط أو أكوام السكر للصناعة وتجار الجملة في أوعية بالشاحنات أو عربات شحن على سكة الحديد.

6.1.4.1.19 أنماط السكر Types of Sugar

يوجد السكروز بأسماء تجارية ومألوفة كثيرة. قد تتعلق هذه الأسماء بدرجة نقاوته (رافينوز، السكر الأبيض، سكر المستهلك، السكر الخام أو الأصفر)، وبمدى التحثير أو حجم البلورات (السكر الجليدي والبلوري والحبـي وسكّر السكاكر

وسكر الهرمي والمكعبات) وباستخدامه (سكر التعليب وصناعة الحلويات أو سكر المشروبات الخفيفة). أمّا السكر السائل فهو محلول السكروز في الماء الذي يحتوي 62% فقط من المواد الصلبة (يكوِّن السكر المنقلب منها 3% كحد أعظمي). ويُعدّ المحتوى من السكر المنقلب كبيراً في السكريات المنقلبة السائلة وشرابات السكر المنقلب. ومن السهل تخزين مثل هذه المحاليل وإيداؤُها ونقلها. وتُقدَّر كمياتها بوساطة مضخات وتستخدم على نطاق واسع عبر صناعة المشروبات (المشروبات الخفيفة والروحية)، وصناعة التعليب ومن قِبل صانعي المثلجات/الآيس كريم وصناعتي الحلويات والخبز وفي إنتاج المربيات والهلامات والمرملاد. ويتجنّب استخدام السكر السائل خطوات التبلور الإضافي للسكر المصنّع والمشاكل المترابطة مع رزم السكر.

إنّ معايير التعيين التحليلي للسكاكر هي: (a) اللون؛ (b) معامل إنطفاء اللون (التماص) لمحلول السكر 50%، معبّراً عنه بوحدات ICUMSA-units؛ (c) المحتوى من الرماد معيّناً من قياسات الناقلية لمحاليل السكر المائية 28%؛ (d) المحتوى من الرطوبة؛ (e) التدوير البصري/الضوئي؛ و(f) المعايير المستندة إلى المحتوى من السكر المنقلب.

7.1.4.1.19 تركيب بعض أنماط السكر Composition of some Sugar Types

يعتمد التركيب الكيميائي لنمط ما من السكر على مدى تكريرالسكر sugar raffination . وهذا التكرير/التنقية الفائقة، مثل ما نوِّه سابقاً، يتكوّن من السكروز 100% عملياً. يحتوي سكر الشمندر الخام المغسول حوالي 96% سكروز، <1.4% رطوبة، 0.9% رماد و1.5% مواد عضوية غير سكرية. ويحتوي السكر المضغوط على 98.8% سكروز و0.70% رطوبة و0.20% رماد و0.29% مواد عضوية غير سكرية. ويُكشف وجود الرافينوز، السكاريد الثلاثي، بقراءات التدوير الضوئي/البصري الكبيرة أو بوجود البلورات الإبرية أو المشابهة للرمح.

8.1.4.1.19 دبس السكر Molasses

يحتوي دبس السكر المستحصل بعد تصنيع الشمندر السكري حوالي 60% سكروز و40% مكونات أخرى (كلاً على الأساس الجاف). وتتضمن المواد غير السكرية، معبراً عنها بالنسبة المئوية للوزن من دبس السكر: 10% أملاح غير عضوية، وخصوصاً البوتاسيوم؛ الرافينوز (حوالي 1.2%)؛ السكاريد الثلاثي الكيستوز، الناتج الصناعي الخادع للعملية؛ والحموض العضوية (الفورميك والأسيتيك، والبروبيونيك، والبوتيريك والفاليريك)؛ والمركبات المحتوية النيتروجين (الحموض الأمينية والبيتائين وغيرها). والحموض الأمينية الرئيسة هي حمض الغلوتاميك ومشتقاته وحمض بيروليدين الكروكسيليك. يستخدم دبس السكر في إنتاج خميرة الخبّاز؛ وفي تكنولوجيا التخمّر لإنتاج الإيثانول وحموض السيتريك واللاكتيك والغلوكونيك وكذلك الغليسيرول والبوتانول والأسيتون؛ وكمكوِّن في الأغذية المختلطة؛ أو في إنتاج الحموض الأمينية.

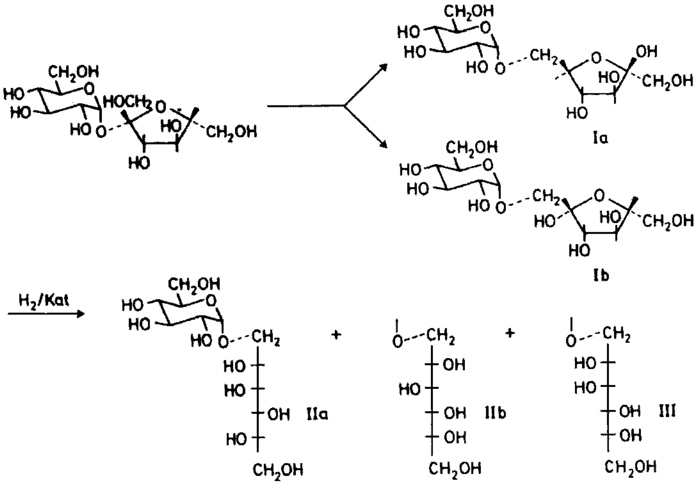
تحتوي بقايا دبس السكر بعد تصنيع سكر القصب على حوالي 4% سكر منقلب و30-40% سكروز و10-25% مواد مرجِعة ومقدار قليل جداً من الرافينوز ويخلو من البيتائين، ولكنه على خلاف دبس الشمندر، يحتوي حوالي 5% حمض الأكونيتيك. ويُخمَّر دبس سكر القصب لتوفير العرق arrack والرَّم rum.

2.4.1.19 السكريات الناتجة من السكروز Sugars Produced from Sucrose

تعطي حلمهة السكروز بوساطة الحموض أو الإنزيمات (الإنفرتاز أو السكراز) السكر المنقلب الذي يوفِّر *الغلوكوز والفركتوز* بعد الفصل الإستشرابـــي. إن شراب السكر المنقلب هو السكر السائل المتوافر تجارياً. ويفيد السكر المنقلب أيضاً كمادة خام لإنتاج السوربيتول والمانيتول. وإنّ مصاوغة السكروز بوساطة سنتاز الإيزومالتولوز (EC 5.4.99.11) تعطي

الإيزومالتولوز. ويتكوَّن أيضاً 1-O-α-غليكو بيرانوزيدو فركتوز (Ib) إلى جانب 6-O-α-غليكوبيرانوزيدوفركتوز (بالاتينوز Ia، المعادلة 1.19)، والنسبة معتمدة على شروط التفاعل. وتعمل هذه العملية على نحو مستمر بوساطة الإنزيم المقيَّد. ويوجد مكوِّن الفركتوز من البالاتينوز على شكل فورانوز، وتكون نسبة المصاوغ الكربونيلي anomer α/β = 0.25 (34°م). أمّا قوة التحلية فهي 0.4، استناداً على محلول السكروز 10%. لا يُشطر البالاتينوز بوساطة النبيت flora الفموي البشري؛ ويخضع للتشطُّر المؤجَّل بوساطة الغلوكوزيداز في جدار الأمعاء الدقيقة.

تعطي الهدرجة التحفيزية الإيزومالتول (بالاتينيت)، وهو مزيج من كحولات السكاريد الثنائي 6-O-α-D-غليكو بيرانوزيدو سوربيتول-α-D، (IIa، المعادلة 1.19)، و1-O-α-D أورثو-غليكوبيرانوزيدو سوربيتول (IIb) (إيزومالتيتول)، و1-O-α-D غليكوبيرانوزيدو مانيتول (III).



(1.19)

يمكن فصل هذا المزيج من الكحولات السكرية بالبلورة التجزيئية، ويُعدّ البالاتينيت بديلاً للسكر.

تستطيع قليلات سكاريد الإيزومالتو n = 2–5, [α-D-Glu-(1 → 6)-]$_n$، الناتجة بالتكثيف بين جزيئات البالاتينوز أن تمرّ عبر الأمعاء الدقيقة. إنّ المصاوغة الإنزيمية للسكروز بمساعدة النُستقة المساريقية *Leuconostoc mesenteroides* تعطي غلوكوبيرانوزيدو (5 →1)-D-فركتوبيرانوز المسمّى ليوكروز *leucrose*. يستقلب هذا السكر كاملاً ولكنه غير مكوِّن للتسوس.

وإنّ تحوّل ثمالات الغلوكوز من المالتوز أو النشا الذواب إلى سكروز بمساعدة ناقلة غلوكوزيل السيكلوديكسترين يعطي مزيجاً من قليلات السكاريد [α-D-Glu-(1 → 4)-α-D-Glu-(1 →2)-β-D-Fru] المسمّى سكروز الغلوكوزيل، وهي مولّدة للتسوس قليلاً فقط. أمّا تحوّل ثمالات الفركتوز إلى السكروز المحفّز بناقلة الفركتوز فيعطي قليلات سكاريد الفركتوز ذات الصيغة العامة α-D-Glu-(1 →2)-[β-D-Fru- (1 →2)-]$_n$ مع n = 2 – 4 β-D-Fru-(1→2)-[β-D-Fru-(1 → 2)-]$_n$ مع n = 1-9 و α-D-Glu-(1 →2)-[β-D-Fru-(1 → 2)-]$_n$ مع n = 1–9. وتستخدم الحلمهة المضبوطة للإنولين inulin في إنتاج قليلات سكاريد الفركتو.

3.4.1.19 نواتج تدرك النشا Starch Degradation Products

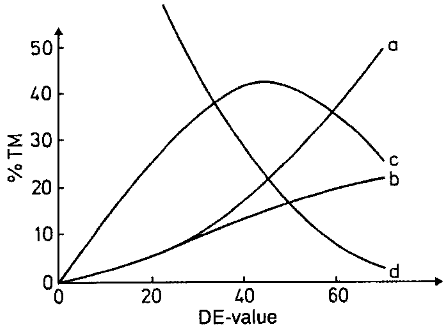
1.3.4.1.19 تمهيد عام General Outline

يمكن من حيث المبدأ استخدام النشا أو السلّولوز كمصدر للتسكير (التحويل إلى سكر) Saccharification، ولكن حلمهة

النشا هي الوحيدة المستخدمة حالياً وذات أهمية اقتصادية. وإنّ معظم الإنزيمات المستخدمة لهذه الغاية تشتق من الكائنات الحية المجهرية المعدّلة وراثياً.

2.3.4.1.19 شراب النشا (شراب الغلوكوز أو المالتوز) Starch Syrup (Glucose or Maltios Syrup)

يُنجز تسكير النشا بالحلمهة الحمضية أو الإنزيمية. وتعطي الشروط التصنيعية المضبوطة منتجات ذات تراكيب مختلفة جداً تلائم ميادين التطبيق المتنوعة. تُجرى الحلمهة الحمضية بوساطة حمض الهيدروكلوريك أو السلفوريك، في عملية مستمرة غالباً وتعطي شرابات الغلوكوز ذات مكافئات الدكستروز (قيمة الدكستروز DE) بين 20 و68. وإنّ التركيب ثابت لكل قيمة DE (الشكل 9.19).



الشكل 9.19: تركيب شرابات النشا (الحلمهة الحمضية). a الغلوكوز، b المالتوز (سكاريد ثنائي)، c قليل السكاريد (درجة البلمرة DP = 3–7)، d السكاريد الكبيرة.

يُستعدل العصير الخام ويُمرَّر عبر مراحل تنقية متنوعة. تتندّف/تتلبّد البروتينات والشحوم من النشا عند قيمة pH ملائمة وتُفصل ككُدارة وتُزال الأصبغة بالكربون المنشّط والفلزات بمبادلات الأيون. ثم يُبخَّر العصير المُنقّى تحت الخلاء (مبخِّر الغشاء النازل falling-film evaporator) حتـــى الحصول على محتوى 70-85% من المواد الصلبة.

يحدث عدد من التفاعلات الجانبية أثناء الحلمهة الحمضية (قارن 1.3.4.2.4). وتتكوّن نواتج عكسية بمقادير 5-6% من الغلوكوز المستخدم. إنها الإيزومالتوز على نحو سائد (68-70%) والجنتيوبيوز (17-18%)، بالإضافة إلى سكاريد ثنائية وثلاثية. وتتكون أيضاً منتجات تدرك الغلوكوز، مثال 5-هيدروكسي ميثيل فرفورال ومركبات أخرى مماثلة للكرملة caramelization وتفاعل *Maillard* (قارن 4.4.2.4).

تستخدم إنزيمات الأميلاز الألفا وإنزيمات الأميلاز البيتا وإنزيمات الغلوكوأميلاز وإنزيمات البولّولاناز في العمليات الإنزيمية. إذ تتم إماعة النشا أولاً بالحمض، أو بالإميلاز الألفا، أو بعملية توليف الحمض/الإنزيم.

يُعدّ الأميلاز الألفا الإنزيم الشائع الاستخدام غالباً والمعزول من، على سبيل المثال، *العصوية الرقيقة Bacillus subtilis* و*الحزازانية الشكل B.licheniformis* أمّا pH المثالية ودرجة الحرارة فهما 6.5 و70-90°م على التوالي. ويُعدّ الإنزيم من العصوية الحزازانية فعالاً حتـــى الدرجة 110°م. ويمكن إجراء الحلمهة للحصول على ناتج مكوَّن غالباً من المالتوز، إضافةً إلى المالتوتريوز ومقادير صغيرة من الغلوكوز. وعندما يُخضع النشا للتدرّك التوليفي، مثلاً، بالأميلاز الجرثومي الألفا والبيتا أو الأميلاز الألفا الفُطري، فإنّ الناتج الحاصل يحتوي 5% من الغلوكوز 55% من المالتوز 15% من مالتوترايوزو 5% من مالتوتيتراوز، و20% من الدكسترينات في المادة الجافة. ويمكن الحصول على محتويات من المالتوز تصل حتـــى 95% (مادة جافة) بوساطة استخدام البولّولاناز pullulanases (قارن 4.2.2.7.2).

يمكن للتوليف الملائم للإنزيمات أن يعطي زيادة بالمنتجات لا يمكن الحصول عليها بالحلمهة الحمضية وحدها.

يعبّر عموماً عن مدى تحويل النشا إلى سكريات بمكافئات الدكستروز (قيمة الدكستروز DE)، أي بمقدار السكريات المرجِعة/ الناتجة، محسوبةً بالغلوكوز (قيمة DE: غلوكوز = 100، النشا = 0).

تعتمد حدّة المذاق/الطعم الحلو لحلامات النشا على درجة التسكُّر saccharification وتتراوح بين 25-50% من حدّة الطعم الحلو للسكروز. ويوفِّر (الجدول 7.19) معطيات عن بعض منتجات الحلمهة. ويبدأ المجال الواسع لشرابات النشا مع الشرابات ذات قيمة الدكستروز 10-20 (المالتودكسترينات) وينتهي بالشرابات ذات قيمة الدكستروز 96. تستخدم شرابات النشا في منتجات السِلع الحلوة. إنها تعيق تبلور السكروز (حلوى الكراميل القاسية) وتعمل كعوامل مطرية كما في حلوى الكراميل والفندانات الناعمة/اللينة، وعلكة المضغ. وتستخدم في صناعة المثلّجات/الآيس كريم، وإنتاج المشروبات الكحولية والمشروبات الخفيفة (الغازية) وفي تعليب وتصنيع الفاكهة وفي صناعة الخبز.

الجدول 7.19: التركيب الوسطي لحلامات النشا[a].

قيمة الدكستروز[b]	غلوكوز	مالتوز	مالتوتريوز	قليلات السكاريد الكبيرة
الحلمهة الحمضية				
30	10	9	9	72
40	17	13	11	59
60	36	20	13	31
الحلمهة الإنزيمية[c]				
20	1	5	6	88
45	5	50	20	25
65	39	35	11	15
97	96	2	–	2

[a] كل القيم معبَّر عنها بالنسبة المئوية من هلامة النشا (على أساس الوزن الجاف)
[b] قارن 2.3.4.1.19
[c] تكتنف أحياناً حلمهة توليفية حمض/إنزيمية

3.3.4.1.19 شراب النشا المجفف (شراب الغلوكوز المجفف) Dried Starch Syrup (Dried Glucose Syrup)

تُنتج شرابات النشا المجففة ذات محتوى النداوة 3-4% عبر التجفيف الرذاذي لحلامات النشا. وتكون النواتج ذوابة سريعاً في الماء والكحول المخفَّف وتستخدم على سبيل المثال في إنتاج السجق/النقانق كمحسِّنة للون الأحمر. وإنّ التركيب الوسطي لشرابات النشا المجففة هو 50% دكسترين و30% مالتوز 20% غلوكوز.

4.3.4.1.19 الغلوكوز (دكستروز) Glucose (Dextrose)

يُعدّ النشا المعزول من الذرة والبطاطا أو القمح، المصدر الخام لإنتاج الغلوكوز على نحو أولي. إذ يُسال/يُميَّع النشا أولاً بإنزيمات الأميلاز الألفا الثابتة حرارياً ذات الأصل المِكروبـي، عند درجة الحرارة 90°م وpH 6.0 أو بوساطة الحلمهة الحمضية الجزئية. ثم تُحلمه الدكسترينات بوساطة الأميلوغلوكوزيداز. يُوفِّر الإنزيم من *الرشاشية السوداء Aspergillus niger*، عند pH 4.5 ودرجة الحرارة 60°م، حلامة فيها 94-96% غلوكوز. وتُبخَّر الحلامة بعد خطوة التنقية وتُبلور. يتبلور الغلوكوز على شكل الغلوكوز أحادي الماء-α-D يُحصل على الغلوكوز α-D الخالي من الماء، من الغلوكوز أحادي الماء عبر التجفيف في تيار من الهواء الدافئ أو عبر التبلور من الإيثانول والميثانول أو حمض الأسيتيك الثلجي. ويستخدم الدكستروز، بسبب إرتشافه الكبير والسريع، كعامل منشِّط ومقوي في صيغ مغذية كثيرة وأدوية. ويستخدم الدكستروز البلوري مثل شراب الغلوكوز

المجفف كمحسِّن للون الأحمر للحم والنقانق/السجق المقلي.

5.3.4.1.19 شراب الغلوكوز والفركتوز (شراب الذرة الغني بالفركتوز، HFCS)
Glucose-Fructose Syrup (High Fructose Corn Syrup, HFCS)

يُصنع شراب الغلوكوز-الفركتوز بوساطة المصاوغة الإنزيمية للغلوكوز، الذي يشتق من العملية المذكورة في الفقرة 4.3.4.1.19. ويحدُث التحوّل عند pH 7.5 والدرجة 60°م في مفاعل بوساطة الإيزوميراز ذي الأصل المكروبي، المثبَّت على حامل carrier. وتُضبط pH أخيراً ضمن 4-5 لتجنُّب تفاعل *Maillard* (الإسمرار). يتطلب إنتاج التراكيز الأكبر (مثال 55%) إضافة الفركتوز، لأن الإنتاج بالمصاوغة هو 42% فقط. ويُحصل على الفركتوز من الشراب عبر الإغناء الإستشرابي. وإن HFCS يحل محل السكر في كثير من الأغذية الحلوة كنتيجة لقوة تحلية بالمقارنة. على سبيل المثال، يُعدّ HFCS مسؤولاً عن 55% من الإستهلاك الكلي للسكر في الولايات المتحدة الأمريكية، والسكّر عن استهلاك للـ 45% الباقية.

6.3.4.1.19 مشتقات شراب النشا Starch Syrup Derivatives

تؤدي هدرجة شرابات الغلوكوز إلى منتجات تستخدم في صناعة منتجات سِلع الحلويات لأنها غير قابلة للتخمُّر وأقل تكويناً للتسوس. تعطي المصاوغة القلوية للمالتوز *المالتولوز*، الأكثر حلاوةً من المالتوز، في حين تعطي الهدرجة المالتيتول في مزيج من المالتوتريت. وهذا المزيج من الكحولات السكرية غير قابل للتبلور ولكنه يمكن تجفيفه بالرذاذ إلى مسحوق بعد إضافة عديدات السكاريد الملائمة (الجينات وميثيل سلّولوز).

وإن نقل الغلوكوزيل إنزيمياً من شراب الغلوكوز يعطي bifidogenic-gentio-oligosaccharides. التي تتكون من بعض ثمالات الغلوكوز بارتباط بيتا (1 → 6).

7.3.4.1.19 عديد الدكستروز Polydextrose

عندما يُصهر الغلوكوز D في وجود مقادير قليلة من السوربيتول وحمض السيتريك، يتكوّن مكثور/بوليمر مرتبط تصالبياً يدعى عديد الدكستروز، الذي يحتوي أولياً روابط غلوكوزيدية-1,6 وغيرها من الروابط أيضاً. وقيمتها الحرارية ≤4.2 كيلوجول/غ. ولهذا السبب، فإنّ استخدام عديد السكروز كمحلّي من أجل السكريِّين (المصابين بالسكري) وإنتاج منتجات وحلويات مخبوزة منخفضة الحرارة يخضع للنقاش.

4.4.1.19 سكر الحليب (اللاكتوز) والمنتجات المشتقة منه Milk Sugar (Lactose) and Derived Products

1.4.4.1.19 سكر الحليب Milk Sugar

يُنتج اللاكتوز من مصل اللبن whey ومركزاته. إذ يُضبط مصل اللبن إلى pH 4.7 ثم يسخّن مباشرةً بالبخار عند درجة الحرارة 95-98°م لإزالة الألبومينات. ثم يُركّز السائل المُرشح المنـزوع البروتين في مبخّر متعدِّد المراحل وتُزال الأملاح المفصولة. تعطي المركزات المنـزوعة الملح سكّراً خاماً أصفر ذا نداوة 12-14%. ولا يزال السائل الأم المتبقي يحتوي مقداراً ملموساً من اللاكتوز، ولهذا يُجدَّد إدخاله في العملية أو يستخدم لإنتاج الإيثانول أو حمضي اللاكتيك أو البروبيونيك. ينقي/يصفّي اللاكتوز الخام بالذوبان، والترشيح والتبلور المتعدد. يُسحق اللاكتوز الألفا الأبيض الثلجي أحادي الماء في مطحنة صغيرة ويُفصّل بحسب حجم الجسيمات في مصنِّف/فرّاز تثفيلي. ويكتسب التجفيف بالرذاذ للاكتوز أهمية متزايدة. ولزيادة قابلية الهضم والحلاوة والانحلال يمكن تسخين محلول اللاكتوز 60% إلى الدرجة 93.5°م وتفريغ الكتلة البلورية إلى مجفِّف

اسطوانـــي تحت تفريغ vacuum drum dryer. فيتكون اللاكتوز البيتا (قارن 2.2.1.10). الذي محتواه من النداوة لا يتعدى 1% وهو أكثر ذوباناً من اللاكتوز الألفا. وتتضمّن استخدامات اللاكتوز البيتا: مغذي للأطفال؛ مالئ أو مخفّف في المستحضرات الطبية (الأقراص) وكمكوّن في المحاليل المغذية المستخدمة في الإنتاج المكروبـــي للمضادات الحيوية.

2.4.4.1.19 منتجات اللاكتوز Products from Lactose

توفّر الحلمهة الإنزيمية أو الحمضية للاكتوز خليط الغلوكوز والغلاكتوز الذي تُعدّ حلاوته ضعف حلاوة اللاكتوز. وتُنجز حدّة حلاوة أكثر بوساطة المصاوغة الإنزيمية للغلوكوز. وتحتوي مثل هذه المنتجات المعاملة إنزيمياً حوالي 50% غالاكتوز و29% غلوكوز و21% فركتوز.

يُحصّل على اللاكتولوز بوساطة المصاوغة القلوية للاكتوز وهو أحلى من اللاكتوز. تعطي هدرجة اللاكتوز *اللاكتيتول*، في حين تعطي هدرجة اللاكتولوز خليطاً من اللاكتيلول وβ-D-الغالاكتوبيرانوزيدو-4,1-مانيتول.

إن قليلات سكاريد الغالاكتو المُشطّر bifidogenic (α-D-Glu-(1 → 4)-[β-D-Gal-(1 → 6)$_n$, n = 2–5)، واللاكتوسكروز (β-D-Gal-(1→ 4)-α-D-Glu-(1→ 2)-β-D-Fru) تُنتج من اللاكتوز عبر نقل الغلاكتوزيل ونقل الفركتوزيل (الجدول 1.19).

5.4.1.19 سكر الفاكهة (الفركتوز) Fruit Sugar (Fructose)

يُحصل على الفركتوز من مكثوره الطبيعي الذي يوجد في: درنات topinambur في الهند أو من نظيره أمريكا الشمالية أرضي شوكي القدس أو الهِندباء البرية أو الجذور الدرنية لنبات الأضاليا وفي القمم المزهرة للأرضي شوكي الحقيقي النامي بشكل واسع في فرنسا. إذ يحصل على الفركتوز بالحلمهة الحمضية للإنولين أو عبر الفصل الإستشرابـــي لخليط الغلوكوز والفركتوز (السكر المنقلب، شراب الغلوكوز المُصاوغ). وتُعدّ العملية الأخيرة فقط، ذات أهمية تجارية. يوجد الفركتوز في الحالة المتبلورة على شكل بيرانوز بيتا. والفركتوز أحلى من السكروز يستخدم كبديل عن السكر عند السكريّين. ويمكن أن يحوَّل جزئياً إلى غلوكوز بالغليان لفترات طويلة بسبب وجود الحمض في منتجات الفاكهة.

6.4.1.19 السوربوز المياسِر والسكريات المياسرة الأخرى L-Sorbose and Other L-Sugar

يمكن تكوين السوربوز-L من الغلوكوز عبر السوربيتول. إذ يُؤكسد السوربيتول بوساطة الخلاّلة من نوع *Acetobacter xylium* إلى السوربوز-L، الناتج الوسطي في التخليق التجاري لحمض الأسكوربيك (قارن 7.2.1.18). ويخضع السوربوز للمناقشة الآن كبديل للسُكروز عند السكرين وكمكوّن ذي تأثير مهمل للتسوسية في الأغذية منخفضة السعرات الحرارية. إنه يرتشف على نحو بطيء فقط عند إعطائه عن طريق الفم.

تتوافر السكريات-L الأخرى بمقادير صغيرة فقط حتـــى الآن. ويُفترض أنها لاتستقلب كلية أو فقط إلى مدى قليل بوساطة الجسم البشري حتـــى لو أُعطيت بتراكيز منخفضة، وهي قادرة على تثبيط إنزيمات الغلوكوزيداز في الأمعاء الدقيقة. لهذا، تُعدّ الطرق الإقتصادية للتخليق ذات أهمية. يُعدّ الأرابينوز-L مستخرجاً ملائماً للارابينوز المباشر الذي يعطي خليط L-الغلوكوز/المانوز-L عبر استطالة السلسلة. ويمكن أكسدة هذا الخليط مباشرة إلى الفركتوز-L أو بعد اختزاله بالسوربيتول-L/المانيتول-L. وإنّ مصاوغة السوربوز-L إلى آيدوز-L (L-idose) وغلوكوز-L خاضعة للنقاش الآن.

7.4.1.19 السكريات الكحولية (عديدات الكحول) Sugar Alcohols (Polyalcohols)

تفيد السكريات الكحولية كعوامل تحلية للسكرين وتستخدم كبدائل للسكر في التحلية الخالية من السكر في السكاكر وصناعة السكاكر. إذ تحتوي الحلويات والخبز والكعك هذه الكحولات كعوامل مرطّبة/مُنديّات ومنعّمات. ويُظهر (الجدول

8.19) معطيات عن استخدامها. تُعدّ السكريات الكحولية ذات قيمة حرارية فيزيولوجية قليلة.

الجدول 8.19: عديدات الكحول في الحلويات والخبز والكعك[a]

المنتج	سوربيتول	زيليتول	مانيتول	لاكتيتول	مالتيتول	ايزومالتيتول
الكعك	2.2-38.7	–	1.2-3.0	–	2.9-4.9	–
الحلويات الخالية من السكر	342-864	–	23-41	–	–	487
الحلويات	1.5-101	–	1.4-1.7	0.9-2.7	5-360	165
الشوكولا	2.9-19.5	–	–	53-122	46.5-109	–
علكة المضغ	328-593	63.4-290	2.5-47.5	–	7.1-19.3	–

[a] القيم بالغرام/كيلوغرام

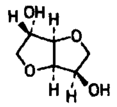
1.7.4.1.19 الإيزومالتول (بالاتينيت) Isomaltol (Palatinit)

يُنتج البالاتينيت مثل ما هو موصوف في الفقرة 2.4.1.19. وإن قوة التحلية لمحلول 10% هي 0.45 بمرجعية محلول السكروز 10% (قوة التحلية = 1.0). ولا يُعدّ البالاتينيت مسترطِباً عملياً.

2.7.4.1.19 السوربيتول Sorbitol

لِلسوربيتول الكحول المسترطِب hygroscopic، حوالي نصف حلاوة السكروز. ويستخدم كمُحلّي عند السكريين وفي تعليب الغذاء. يمكن إنتاج السوربيتول على درجة تجارية بوساطة الهدرجة التحفيزية للغلوكوز. إذ تعطي إزالة الماء المحفّزة بالحمض، خليطاً من السوربيتان-1,4 (85%، I) والسوربيتان-3,6 (15%، II). ويتكون ثنائي بلاماء السوربيتول-1,4:3,6 (الإيزوسوربيد III) (الصيغة 2.19) ضمن شروط أشدّ/أقوى (تأثير الحموض المركّزة).

I II



(2.19) III

3.7.4.1.19 الزيليتول Xylitol

يُحصل على الزيلوز عبر حلمهة الهيميسلّولوز. وتعطي الهدرجة التحفيزية للزيلوز الزيليتول. يُعدّ الزيليتول حلواً مثل السكروز. إنه يُحدث تأثيراً مبرِّداً في الفم عندما يُذاب بسبب الاحترار الكبير له في المحلول 23.27- كيلوجول/مول (السكروز: 6.21 كيلوجول/مول). يستخدم هذا التأثير في بعض الحلويات.

4.7.4.1.19 المانيتول Mannitol

يمكن صنع المانيتول عبر هدرجة السكر المنقلب. وكنتيجة لذوبانه القليل يُفصل عن السوربيتول، الذي يُنتج أيضاً في العملية، بالإستشراب.

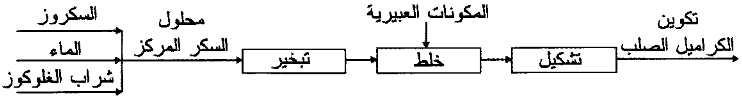
5.1.19 الحلوى Candies

1.5.1.19 تمهيد عام General Outline

تُمثِّل الحلوى مجموعة فرعية من السِلع الحلوة التـي تدعى عموماً صناعة الحلويات. وإنّ المنتجات مثل الكعك المحلّى المخزونة مطوّلاً ومنتجات الكاكاو والشوكولا والمثلجات/الآيس كريم وكريم السكر المنقلب هي أيضاً حلويات صناعية.

تُصنع الحلوى من كل أشكال السكر وقد تتضمن أيضاً أغذية أخرى من منشأ مختلف (منتجات الألبان والعسل والدهن والكاكاو والشوكولا والمرملاد/المربـى والهلامات وعصائر الفاكهة والأعشاب والبهارات وخلاصة المولت ونوى البذور والهلامات الصلبة أو المرنة والمُسكرات المحلاة أو المسكرات القوية والعطورات والخلاصات وغيرها). ويُعدّ السكر مكوِّناً أساسياً ومميِّزاً لكل أنماط الحلوى، ليس فقط السكروز بل أيضاً الأشكال الأخرى من السكر مثل سكر النشا وشراب النشا والسكر المنقلب والمالتوز واللاكتوز وغيره.

تتضمَّن مجموعة المنتجات الهامة الكراميل الصلب والليّن (البونبونات والتوفي toffees) والفُندان fondant وقشارة جوز الهند والحلوى الرغوية وحلوى العلكة ومنتجات عرق السوس والملبس والأقراص المحلاة ومعاجين الفاكهة وعلكة المضغ والكروكوانت croquant والمساحيق الفوّارة والمنتجات المصنوعة من السكر واللوز والجوز وغيرها من البذور الغنية بالبروتين المحتوية على الزيت (المرزبانية marzipan والـ persipan والنوغة nougat).



الشكل 10.19: إنتاج الكراميل الصلب

2.5.1.19 الكراميل الصلب (البونبونات) Hard Caramel (Bonbons)

لإنتاج هذه الحلوى يُمزج محلول السكروز مع شرب النشا ويغلي حتـى انخفاض محتوى الماء إلى المستوى المرغوب بطريقة الدفعة الواحدة أو على نحو متواصل (الشكل 10.19). ويستخدم عموماً أحواضاً/أوعية تحت تفريغ (120-160°م) وماكنات غليان الأغشية التـي يجري فيها التبخير في اسطوانة دوّارة (110°م ← 142°م، 5 ثوانـي). وتُضاف المكوِّنات القابلة للتبخّر (المواد العبيرية) بعد التبريد. يُطبَّق هذا على الحموض بغرض منع الإنقلاب. ويدمج الهواء في الكتلة عند الضرورة. فتتكون الكتلة على شكل حبل وتُعمل بنبونات بمساعدة ماكنات التشكيل والتقطيع التـي تتطلب كتلة رقيقة قليلاً وتبلُغ سعة المصانِع العصرية 0.6-1.5 طن/ساعة.

إنّ تركيب الكراميل الصلب مُمثّل في (الجدول 9.19).

3.5.1.19 الكراميل الليِّن (التّوفي) Soft Caramel (Toffee)

يُجانس الحليب وشراب النشا والدهن وتُخلط بمحلول السكروز وتُغلى كلياً كما هو موصوف سابقاً (قارن 2.5.1.19). وتُضاف المكوِّنات الحسّاسة بعد التبريد. إنّ محتوى الدهن، مقارنةً مع الكراميل الصلب وهو أعلى قليلاً بمحتوى الماء يُنتج قواماً بلاستيكياً مرناً جزئياً، والذي يُحسَّن لاحقاً بوساطة دمج الهواء في ماكنات السحب. وإنّ خلط السكر المسحوق أو حشوة الفندان أثناء السحب يعطي قِواماً سهل التفتّت بسبب التبلور الجزئي للسكروز. وتُكوّن الكتلة الباردة على شكل حِبال وتقطُّع.

إنّ التركيب الوسطي مُمثّل في (الجدول 9.19).

الجدول 9.19: تركيب[a] بعض الحلويات

المكوِّن	الكراميل الصلب	الكراميل اللين	الفُندان	حشوة المرزبانية	المَرْزبانيّة
السكروز	70-40	60-30	80-65[d]	≤35	≤67.5
شراب النشا[b]	60-30	50-20	20-10	0	3.5
السكر المنقلب	8-1	10-1		10-1	20-0
اللاكتوز		6-0			
السوربيتول				0	5-0
الدهن		15-2		33-28	16-14
الحموض[c]	2-0.5				
بروتين الحليب		5-0			
الهلام		0.5-0			
العبير	0.3-0.1				
الماء	34-1	8-4	15-10	17-15	8.5-7
المعادن	0.2-0.1	1.5-0.5		1.6-1.4	0.8-0.7

[a] تُوجه القيم %

[b] المادة الجافة

[c] حمض السيتريك أو حمض التارتاريك

[d] يستخدم الغلوكوز أيضاً عند الضرورة.

4.5.1.19 الفُندان Fondant

يُخلط السكروز أو محلول الغلوكوز مع شراب النشا ويُغلى تماماً حتـــى المحتوى المائي 10-15%. تُبرَّد الكتلة سريعاً أثناء خضوعها لمعاملة ميكانيكية عنيفة. يُكوَّن مُبعثر السكروز في محلول سكري مشبَّع عبر التبلور الجزئي (قطر البلورة 3-30 ملم). وتُصلَّب الكتلة بالتبريد الإضافي وهي قابلة للصهر والصبّ بالتسخين، وتعطر هذه الكتلة وتُصنَّع في منتجات متنوعة، مثال، حشوات الشوكولا.

إنّ التركيب مُمثَّل في الجدول 9.19.

5.5.1.19 الحلوى الرغوية Fomy Candies

لإنتاج هذه الحلوى يُخلط المحلول السكري الساخن (السكروز/شراب النشا) جيّداً في رغوة بروتين ثابت (بياض البيض، وبروتين الحليب المهضوم، والهلام). وبعيداً عن الخفّاقات التقليدية تستخدم خفاقات الضغط أيضاً التـــي تُخلط فيها كل المكونات أولاً عند الضغط 2-9 بار ثم تُرغى بالتمديد اللاحق. وتُشكّل الكتلة الخفيفة في خطوة الضغط وربما تغطى بالشوكولا.

6.5.1.19 الهلام والعلكة والحلوى الجيلاتينية Jellies, Gum and Gelatine Candies

من أجل إنتاج هذه المنتجات يُسخّن محلول السكر المعطرّ aromatized مع عديدات السكاريد (الأجار، والهلام، والبكتين، والصمغ العربـــي، والنشا المغلي الرقيق، والأميلو بكتين) والجيلاتين وتُصبّ في قوالب النشا وتُزال مع المسحوق بعد التصلُّب. تُعد هلام الفاكهة ومنتجات العلكة منتجات نمطية/نموذجية.

7.5.1.19 الأقراص Tablets

يعطر السكر المسحوق والدكستروز ويُخثر بإضافة عوامل رابطة (دهن، صمغ عربـــي، صمغ الكثيراء، نشا) ومُزلِّقات (سيترات المغنـــزيوم) وتُجعل أقراصاً تحت الضغط.

8.5.1.19 الملبسات Dragées

يُندّى اللب (اللوز، الجوز، بلورات السكر وغيرها) بمحلول السكر في غلاية دوّارة ثم يغطّى بطبقة من السكر عبر الإضافة المتلاحقة للسكر المسحوق. تُعاد هذه العملية حتـــى الحصول على طبقة بالثخانة المرغوبة. وقد تغطى بالشوكولا بأسلوب مناسب عند اللزوم.

يُعدّ اللوز المحمص الملبّس بالسكر منتجات معروفة جيداً. إنها تتكون من اللوز الخام أو المحمص اللذين يغطيان بشراب السكر الساخن المشبَّع والمُكرمل. إذ يتكوَّن السطح الجعِد الخشن بنفخ الهواء الساخن. يحتوي اللوز المحمص أيضاً توابل ومادة منكهة مثل الفانيلين وغيرها. ولا ينبغي أن تتعدّى نسبة السكر إلى اللوز 4:1. ويمكن أيضاً تلوين السكر الذي يغطي اللوز المحمص الناتج في عملية صنع الملبسات.

9.5.1.19 المرزبانِيّة Marzipan

في الإنتاج التقليدي لحشوة/عجينة المرزبانية الخام، يجري سلق اللوز الحلو وتقشيره، باستعمال بكرات مغلّفة بالمطاط، وتقطيعه على نحو خشن ثم يطحن بإضافة ما لا يزيد عن 35% من السكروز. ثم يحمص الخليط، مثال، في مقالي للشِواء مفتوحة (95°م، 45 دقيقة) أو على نحو مستمر. ويضاف بعد التبريد مقدار مساوٍ من السكروز المسحوق إلى الناتج شبه النهائي هذا، مع إضافة شراب النشا و/أو السوربيتول لإعطاء المزربانية الحقيقية.

أمّا اللوز الذي يحتوي الغليكوزيد المولِّد للسيان الأميغدالين (قارن 6.2.16) يسلق ويقشر ثم تنـــزع مرارته عبر التصفية بالماء الجاري. فينقُص المحتوى من HCN بمقدار 80% في 24 ساعة ويزداد محتوى الماء في اللوز إلى 38%. وإنَّ تمديد العملية يُنقِص المحتوى من HCN قليلاً فقط.

ومن أجل الترشيد والثبات البكتريولوجي. تُبذل جهود في عمليات التصنيع الحديثة لتنفيذ جميع هذه الخطوات في غرفة تفاعل مغلقة كتيمة، على سبيل المثال، آلة تعمل تحت تفريغ تجمع الغليان والتقطيع والخلط (آلة طبخ عالية السرعة) لمنع العدوى. وبعد التسخين يحدث هنا التجفيف الجزئي بتطبيق التخلية. يُهوّى الطباخ هنا بهواء مرشَّح خالي من الجراثيم. تُخبز مِزربانية Koenigsberg قليلاً على القمة بعد تشكيلها. وتُلفّ مزربانية البطاطا في الكاكاو.

10.5.1.19 البرسيبان Persipan

تُحضّر المعجونة الخام مبدئياً، مثل حالة المِزربانية، ولكن بدلاً من اللوز تستخدم النوى البذرية للمشمش والخوخ أو اللوز المرّ (مع إزالة المرارة) وإنّ البرسيبان التجارية هي خليط من عجينة البرسيبان الخام والسكروز، ولا تكوِّن الأخيرة أكثر من نصف وزن الخليط. ويمكن استبدال السكروز جزئياً باستخدام شراب النشا و/أو السوربيتول.

11.5.1.19 حشوات الحلوى الخام الأخرى Other Raw Candy Fillers

تُنتج هذه من الجوز المقشور dehulled nuts مثل البلاذر الأمريكي cashews أو الفول السودانـــي. إنها تناسب بالتركيب عجينة البرسيبان الخام. ويُشار لها بحسب مكوِّن البذر الزيتـــي.

12.5.1.19 حشوات النوغا Nougat Fillers

تفيد عجينة النوغا كحشوات لينة أو مكتنـــزة للحلوى. إنها تحتوي حتـــى 2% ماء وبندق مشوي منـــزوع القشرة (hazelnuts) أو اللوز المشوي منـــزوع القشرة، وتطحن ناعماً بوجود السكر ومنتجات الكاكاو. ومنتجات الكاكاو المستعملة هي فول الكاكاو؛ سائل الكاكاو أو زبدته؛ والكاكاو المسحوق المنـــزوع الدهن؛ والشوكولاته؛ والخبز وشوكولاتة

الكريم والحليب؛ وشوكولا مثلج، شوكولا الكريم والحليب المثلجة ومساحيق الشوكولا. وقد تحتوي الحشوة مقداراً صغيراً من المنكّه و/أو الليسيثين. ويمكن أيضاً استبدال جزء من السكر بالكريم أو مسحوق الحليب. ويمكن أيضاً إنتاج حشوات النوغة الحلوة بدون مكونات الكاكاو والكريم أو مساحيق الحليب. وعادةً ما يُشار إلى معجونة النوغة المجبولة كنوغة أو noisette.

كُشف المتصاوغان المفروق والمقرون للـــ 5-ميثيل-4-هيبتين-2-أون كصفة مميزة لمركبات مدمجة في نكهة البندق. وإنّ العتبة العبيرية للمصاوِغ المفروق (الفيلبرتون Filbertone) قليلة جداً: 5 نانوغرام/كغ (في الماء كمذيب).

يُعدّ الفيلبرتون، 5-ميثيل-(E)-2-هيبتان-3-أون (عتبة الرائحة 5 نانوغرام/كغ زيت)، المنتج أثناء شوي البندق hazelnuts ذا أهمية خاصّة لعبير النوغا. ففي تجربة منمذجة زاد تركيز هذا المركب عند 180°م من 1.4 إلى 660 ميكروغرام/كغ في 9 دقائق وإلى 1150 ميكروغرام/كغ في 15 دقيقة. وفي الواقع وُجد 315 ميكروغرام/كغ في الزيت التجاري من البندق المشوي. يحتوي الزيت من البندق غير المشوي أقل من 10 ميكروغرام/كغ من الفيلبرتون Filbertone.

13.5.1.19 الكروكوانت Croquant

يفيد الكروكوانت عموماً كحشوة للحلوى. وهو يُصنع من السكروز المصهور، الذي يُكرمل جزئياً على الأقل، ويطحن مع اللوز المشوي أو البندق. ويُخلط أحياناً مع المِرزبانيّة والنوغا ومنتجات الألبان الثابتة ومقومات الفاكهة و/أو شراب النشا. ويمكن تشكيل صياغة الكروكوانت في اتساق قصِف أو ليِّن.

14.5.1.19 عرق السوس ومنتجاته Licorice and its Products

تصنع منتجات عرق السوس بخلط عجينة طحينه مع السكر وشراب النشا والمُنكّه المركّز من جذر عشبة السوس والهلام، ويُبخّر الخليط حتـــى الإتساق السميك. ثمّ يُصاغ/يقولب على شكل عُصيِ/عيدان وشرائط وتماثيل وغيرها، وتُجفّف إضافياً. إنّ المُكوِّن المميِّز المحدد للنكهة المشتق من عشبة السوس الحولية هو ثنائي غلوكورونيد حمض الغليسيريتينيك البيتا (قارن 10.8.8).

تحتوي منتجات عرق السوس البسيطة النشا (30-45%) والسكروز (30-40%) و5% على الأقل من خلاصة السوس. أمّا المنتجات ذات الجودة الأفضل فتحتوي 30% من الخلاصة على الأقل. وتحسَّن الرائحة عادةً بزيت بذر اليانسون بالمشاركة مع مقادير قليلة من كلوريد الأمونيوم.

15.5.1.19 علكة المضغ Chewing Gum

تُصنع علكة المضغ من أساس طبيعي أو صناعي مُشرَّب بالمغذيات والمقوِّمات المنكهة، غالباً السكريات ومواد الرائحة، التـــي تُطلق تدريجياً عبر المضغ. إنّ أساس العلكة هو مزيج من منتجات اللّثى[1] وهو عصارة من أشجار المطاط التـــي تنمو في الغابات المدارية أو المزارع. وأهم المصادر هي لثى التشكيليّة[2] chicle latex من شجرة السّبّوتة[3] *Sapodilla* في المكسيك وإندونيسيا وماليزيا؛ والـــ jelutongs ولثى المطاط. وتُستخدم أيضاً الراتينات الصناعية و(شجرة المُصطقى) الطبيعية والشموع. فالراتينات البلاستيكية الحرارية التحليقية هي إسترات عديد الفينيل والأثيرات، وعديد الإثيلين، وعديد الإيزوبوتيلين، والبلمرات المتشاركة البوتادين – ستيرين، والبارافين، والشموع المِكروية التبلور وغيرها. وقد يحتوي أساس العلكة أيضاً

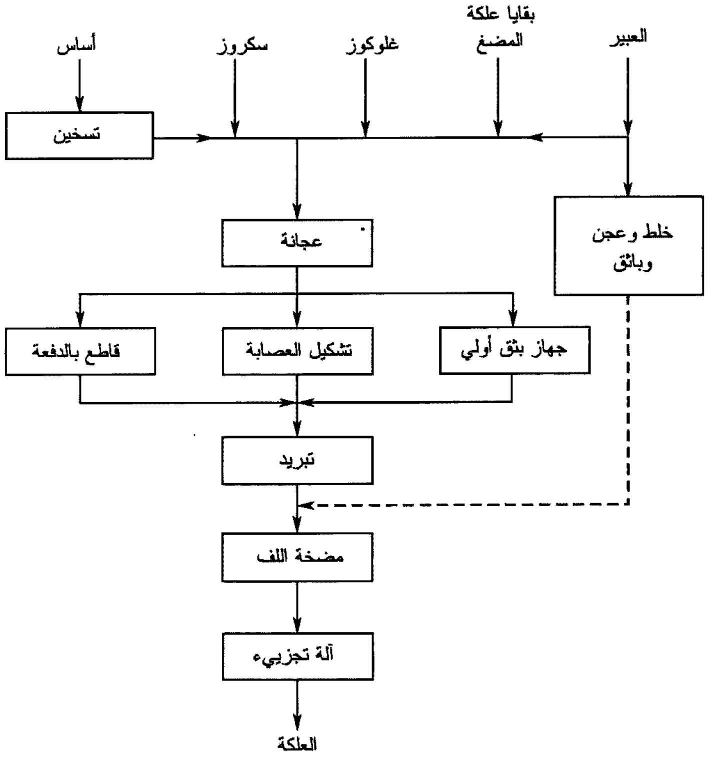
---

[1] اللّثى: لبن الشجر أو عصارته.

[2] التّشكيلية: مادة صمغية تستخدم في صنع العلكة.

[3] السّبّوته: زعرور أميركة.

السلّولوز كحشوة/عجينة وعامل تقطيع. يسود الجزء الشمعي في علكة المضغ الطبيعية وتسود المواد المشابهة للعلكة في علكة الفقاعة. ولإمكانية تصنيع هذا الأساس في كتلة بلاستيكية متجانسة، يجب تسخينه إلى حوالي 60°م قبل عجنه مع مكونات السكر. وتُجعل الكتلة أكثر قابليةً للطرق بإضافة مقادير صغيرة من الغليسيرول أو ثلاثي أسيتات الغليسيرول. تُبرَّد الكتلة إلى حوالي 30°م قبل لفها. في الحقيقة، يجب استعمال عجّانة قوية جداً بسبب لزوجة الكتلة الكبيرة. ويتزايد حالياً استخدام الباثقات extruders في خطوط الإنتاج المستمر. وإنّ إنتاج علكة المضغ ملخّصة في (الشكل 11.19).



الشكل 11.19: إنتاج علكة المضغ

16.5.1.19 مساحيق الليموناضة الفوارة Effervescent Lemonade Powders

يُستخدم المسحوق أو الأقراص المضغوطة (البونبونات الفوارة) لتحضير الليموناضة الصناعية الفوارة. إنها تحتوي على بيكربونات الصوديوم ومكوّن حمضي (حمض اللاكتيك والتارتاريك أو السيتريك). وعندما تُذاب في الماء، تولّد ثنائي أكسيد الكربون. تتضمن المقومات الأخرى للمنتج السكروز أو محلّي آخر ومواد منكهة طبيعية أو اصطناعية. تُحزم/تُرزم بيكربونات الصوديوم والحموض عادةً وتُسوّق على نحو منفصل في كبسولات إفرادية أو في حاويتين منفصلتين.

2.19 العسل والعسل الصناعي Honey and Artificial Honey

1.2.19 العسل Honey

1.1.2.19 تمهيد Foreword

يُنتج العسل من قِبل نحل العسل. يمتص النحـــل الرحيق من الأزهار أو العصائر الحلوة الأخرى الموجودة في النباتات الحية،

وتخزِن الرحيق في جيوب العسل لديها، وتُغنيه ببعض المواد الخاصة بها لتحريض التبدلات فيه. وعندما يعود النحل إلى القفير/خلايا النحل يرسِّب الرحيق في أقراص العسل honey combs للتخزين والإنضاج.

يبدأ إنتاج العسل حالا بعد جمع طلع الأزهار والرحيق والمن honeydew وترسيبها في جيب النحلة (كيس العسل). ثم يُؤخذ مزيج المواد الخام إلى النحلات العاملات في خلية النحل لترسيبه في خلايا إفرادية سداسية الجوانب في خلية النحل. ويجري تبديل الرحيق إلى عسل في الخلية بالمراحل التالية: تبخير الماء من الرحيق، الذي يثخن/يسمُك بعدئذ؛ ويزداد المحتوى من السكر المنقلب عبر حلمهة السكروز بالحموض والإنزيمات المشتقة من النحل، في حين تحدُث مصاوغة إضافية للغلوكوز إلى الفركتوز في كيس العسل؛ وامتصاص للبروتينات من النبات والنحل، والحموض من جسم النحلة؛ وتمثُّل المعادن المجموعة، والفيتامينات والمواد العبيرية؛ وامتصاص الإنزيمات من الغدد اللعابية للنحل وأكياس العسل. وعندما يهبط محتوى الماء في العسل إلى 16-19% تُغلق الخلايا بغطاء شمعي ويستمر الإنضاج، الذي يتجلّى بالحلمهة المستمرة للسكروز بوساطة إنزيم الإنفرتاز وتخليق السكريات الجديدة.

2.1.2.19 الإنتاج والأنماط Production and Types

إن الهام في إنتاج العسل وتصنيعه المحافظة على التركيب الأصلي، خصوصاً المحتوى من المواد العبيرية وتجنُّب التلوث. ويُفرَّق بين الأنواع التالية من العسل بحسب تقنيات الإستخلاص:

عسل الأقراص Comb Honey (العسل مع الخلايا الشمعية)، أي العسل الموجود في الأقراص المبنية والمغلقة حديثاً بعيداً عن أقراص الحضنة (أقراص البِكر virgin combs الفتية). يُنتج مثل هذا العسل بمقادير كبيرة، ولا يوجد جاهزاً في ألمانيا. يتوافر على نحو واسع في دول أخرى، خصوصاً الولايات المتحدة الأمريكية وكندا والمكسيك. يُحصل على العسل الداكن اللون من الأقراص البِكر المغطاة ذات العمر الذي لا يتعدى العام الواحد ومن الأقراص التـي تتضمن الأقراص المستخدمة كخلايا حضنة brood combs.

العسل المستخلص Extracted Honey: يحصل على هذا العسل بوساطة فراز العسل، أي عبر تثفيل أقراص العسل combs الخالية من الحضنة، عند درجة حرارة مرتفعة قليلاً. توفِّر تقنية الاستخلاص هذه كتلة كبيرة من العسل الموجود في السوق. إنّ التدفئة البسيطة للدرجة 40°م تسهِّل تحرير العسل من الأقراص.

العسل المضغوط Pressed Honey: يُجمع بوساطة ضغط أقراص العسل الخالية من خلايا الحضنة في مِكبس/ضاغط هيدروليكي في درجة حرارة الغرفة العادية.

العسل المُصفّى Strained Honey: يُجمع من أقراص العسل المعصورة وغير المعصورة الخالية من الحضِنة brood، عبر التسخين اللطيف المتبوع بالضغط.

عسل الخنفساء *Beetle Honey*: يستخلص عبر عصر أقراص العسل التـي تتضمن أقراص الحضنة brood combs. ويستخدم هذا النمط من العسل فقط لتغذية النحل.

ويُميَّز العسل استناداً إلى استخدامه كما يلي:

عسل الاستعمال المنـزلي أو *الأهلي* إن هذا العسل هو الناتج الأعلى جودةً ويُستهلك ويُستمتع به في شكل نقي.

عسل الخبز لا يُعدّ هذا النمط من العسل عالي الجودة ويستخدم في مكان السكر في صناعة الخبز. ويتَخمرُ هذا العسل ذاتياً، ويمتصّ أو يكتسب إلى درجة معينة روائح أجنبية أخرى ومنكهات، أو قد يكون مُسخَّناً جداً من قبل. ويتضمن هذا الصِنف العسل المُكرمل.

وبحسب زمن الاستخلاص (الجني)، يُميّز العسل كالتالي: المبكّر (early المجموع حتى نهاية آيار)؛ والرئيس (حزيران وتموز)؛ والمتأخّر (آب/أيلول).

ويمكن تصنيف العسل وفقاً للمنشأ الجغرافي، مثال، الألماني (عسل الغابة السوداء Black Forest أو عسل Allgäu)، الهنغاري والكاليفورني والكندي والتشيلي والهاقاني وغيرها.

تتأثّر نكهة العسل ولونه بأنواع الزهور التي تُعدّ مصدراً للرحيق. وتصنّف الأنواع التالية من العسل على أساس نوع النبات الذي يُستحصل منه العسل.

عسل الزهور، أي من الخلنج heather، والزيزفون linden؛ والأكاسيا؛ وalsike؛ والنفل/البرسيم clovers الحلو والأبيض؛ والفصّة alfalfa؛ واللفت rape؛ والحنطة السوداء buckwheat وأزهار الأشجار المثمرة blossoms. وعندما تُصنع هذه الأنواع من العسل، تكون سوائل سميكة وشفافة تتحبّب/تتحثّر تدريجياً بسبب نمو بلورات السكر. إنّ عسل الزهور أبيض، خفيف إلى داكن، وأصفر مائل للخضرة أو لبني. يُعدّ عسل شجرة القيقب maple كهرماني خفيف؛ وعسل الفصّة أحمر غامق؛ وعسل النفل/البرسيم من كهرماني خفيف إلى اللون المائل للحمرة؛ وعسل أزهار المرج meadow كهرماني إلى بني. لعسل الأزهار حلاوة نموذجية ونكهة عطرية جداً تعتمد على المواد المنكّهة التي تُجمع مع الرحيق من قِبل النحل؛ ولها أحياناً عبير يُذكّر بدبس السكر molasses وهذا صحيح خصوصاً للعسل المأخوذ من الخلنج heather (عسل الفصة alfalfa وعسل الحنطة السوداء buckwheat).

عسل المنّ Honeydew Honey (الصنوبر، البيسية/الراتينجيّة spruce أو منّ الأوراق leaf honeydew) يتجمّد هذا النمط من العسل بصعوبة. إنه أقل حلاوة وغامق/داكن اللون وذو رائحة ونكهة راتينية مشابهة للتيربين terpene.

3.1.2.19 التصنيع Processing

يسوَّق العسل كمُنتج سائل أو شبه جامد.

وعادةً ما يكون مُشبّعاً على نحو زائد بالغلوكوز الذي يتحبّب/يتحثّر، أي يتبلور ضمن الشراب السميك على شكل ماءات الغلوكوز ولتثبيت العسل السائل ينبغي ترشيحه تحت الضغط لإزالة بلورات السكر وغيرها من بذور التبلور. وإن تسخين العسل يُنقِص لزوجته أثناء التصنيع والتعبئة ويوفر ذوباناً كاملاً للغلوكوز وبسترة. وينبغي أن يكون التسخين لطيفاً لأن pH المنخفضة للعسل ومحتواه الكبير من الفركتوز يجعله حساساً للمعاملة بالتسخين. ومثل باقي الأغذية، يُعدّ التصنيع المستمر بدرجة حرارة عالية وزمن قصير (مثال، 65°م لمدة 30 ثانية متبوعاً بالتبريد السريع) مفيداً.

إن تصنيع العسل إلى منتج شبه جامد يشمل بذر seeding العسل السائل ببلورات العسل الدقيقة بنسبة 10% والتخزين لمدة أسبوع واحد عند درجة الحرارة 14°م للسماح بالتبلور الكامل. يُسوَّق هذا المُنتج على شكل عسل كريمي.

4.1.2.19 الخواص الفيزيائية Physical Properties

تعتمد كثافة العسل (عند درجة الحرارة 20°م) على محتواه من الماء وقد تتراوح من 1.4404 (14% ماء) إلى 1.3550 (21% ماء). ويُعدّ العسل مسترطباً وبالتالي يُحفظ في أوعية كتيمة للهواء. وإن معطيات اللزوجة عند درجات الحرارة المتنوعة موجودة في (الجدول 1019).

وتُسلُك معظم أنواع العسل سلوك ما يشابه السوائل النيوتونية *Newtonian fluids*. ولكن بعضها، مثل عسل الفضة، يُظهِر خواص التميّع بالهزّ thixotropic التي يمكن اقتفاء أثرها إلى وجود البروتينات، أو الخواص التمددية (مثل عسل الصبّار/التين الشوكي opuntia cactus) بسبب وجود مقادير زهيدة من الدكستران.

الجدول 10.19: لزوجة العسل عند درجات الحرارة المتنوعة.

	درجة الحرارة (%)	اللزوجة (بواز)
العسل 1[a]	13.7	600.0
	20.6	189.6
	29.0	68.4
	39.4	21.4
	48.1	10.7
	71.1	2.6
العسل 2[b]	11.7	729.6
	20.2	184.8
	30.7	55.2
	40.9	19.2
	50.7	9.5

[a] عسل الحندوق: (Melilotus officinalis؛ الندواة 16.1%)

[b] عسل المريمية: (Salvia officinalis؛ محتوى الندواة 18.6%)

5.1.2.19 التركيب Composition

إنّ العسل أساساً هو محلول مائي مركّز من السكر المنقلب، ولكنه يحتوي أيضاً مزيجاً معقداً جداً من السكريات الأخرى وبعض الإنزيمات والحموض الأمينية والعضوية والمعادن والمواد العبيرية والأصبغة والشموع وحبوب الطلع وغيرها. يوفّر (الجدول 11.19) معطيات التركيب. وإنّ المعطيات التحليلية تمثل عسل الولايات المتحدة الأمريكية، ومع ذلك، فإنها تمثّل على نحو أساسي تركيب العسل من الدول الأخرى.

الجدول 11.19: تركيب العسل (%)

المكوِّن	القيمة الوسطية	مجال التباين
الرطوبة	17.2	13.4-22.9
الفركتوز	38.2	27.3-44.3
الغلوكوز	31.3	22.0-40.8
السكروز	2.4	1.7-3.0
المالتوز	7.3	2.7-16.0
السكريات الكبيرة	1.5	0.1-8.5
غيرها	3.1	0-13.2
النتروجين	0.06	0.05-0.08
المعادن (رماد)	0.22	0.20-0.24
الحموض الحرة[a]	22	6.8-47.2
اللاكتونات[a]	7.1	0-18.8
الحموض الكلية[a]	29.1	8.7-59.5
قيمة pH	3.9	3.4-6.1
قيمة الدياستاز	20.8	2.1-61.2

[a] ميلي مكافئ/كغ.

1.5.1.2.19 الماء Water

ينبغي أن يكون محتوى الماء في العسل أقل من 20%. فالعسل ذو المحتوى الأكبر يُعدّ حساساً بسرعة للتخمر بالخمائر

الأليفة للتناضح. ويُعدّ التخمّر بالخميرة مهملاً عندما تكون المحتويات من الماء أقل من 17.1%، في حين يعتمد التخمر بين محتويات الماء 17.1 و20% على عدد براعم الخميرة أليفة التناضح.

الجدول 12.19: السكريات المُستعرفة في العسل

الاسم الشائع	الاسم المنهجي
Glucose	
Fructose	
Saccharose	α-D-glucopyranosyl-β-D-fructo-furanoside
Maltose	O-α-D-glucopyranosyl-(1 → 4)-D-glucopyranose
Isomaltose	O-α-D-glucopyranosyl-(1 → 6)-D-glucopyranose
Maltulose	O-α-D-glucopyranosyl-(1 → 4)-D-fructose
Nigerose	O-α-D-glucopyranosyl-(1 → 3)- D-glucopyranose
Turanose	O-α-D-glucopyranosyl-(1 → 3)-D-fructose
Kojibiose	O-α-D-glucopyranosyl-(1 → 2)-D-glucopyranose
Laminaribiose	O-β-D-glucopyranosyl-(1 → 3)-D-glucopyranose
α, β-Trehalose	α-D-glucopyranosyl-β-D-glucopyranoside
Gentiobiose	O-β-D-glucopyranosyl-(1 → 6)-D-glucopyranose
Melezitose	O-β-D-glucopyranosyl-(1 → 3)-O-β-D-fructofuranosyl-(2 → 1)-α-D-glucopyranoside
3-α-Isomaltosylglucose	O-α-D-glucopyranosyl-(1 → 6)-O-α-D-glucopyranosyl-(1 → 3)-D-glucopyranose
Maltotriose	O-α-D-glucopyranosyl-(1 → 4)-O-α-D-glucopyranosyl-(1 → 4)-D-gluco-pyranose
1-Kestose	O-α-D-glucopyranosyl-(1 → 2)-β-D-α-fructofuranosyl-(1 → 2)-β-D-fructofuranoside
Panose	O-α-D-glucopyranosyl-(1 → 6)-O-α-D-glucopyranosyl-(1 → 4)-D-glucopyranose
Isomaltotriose	O-α-D-glucopyranosyl-(1 → 6)-O-α-D-glucopyranosyl-(1 → 6)-D-glucopyranose
Erlose	O-α-D-glucopyranosyl-(1 → 4)-α-D-glucopyranosyl-β-D-fructofuranoside
Theanderose	O-α-D-glucopyranosyl-(1 → 6)-α-D-glucopyranosyl-β-D-fructofuranoside
Centose	O-α-D-glucopyranosyl-(1 → 4)-O-α-D-glucopyranosyl-(1 → 2)-D-glucopyranose
Isopanose	O-α-D-glucopyranosyl-(1 → 4)-O-α-D-glucopyranosyl-(1 → 6)-D-gluco-pyranose
Isomaltotetraose	O-α-D-glucopyranosyl-(1 → 6)-[O-α-D-glucopyranosyl-(1 → 6)]$_2$-D-gluco-pyranose
Isomaltopentaose	O-α-D-glucopyranosyl-(1 → 6)-[O-α-D-glucopyranosyl-(1 → 6)]$_3$-D-gluco-pyranose

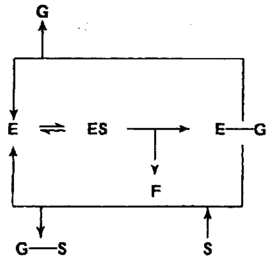
2.5.1.2.19 السكريات Carbohydrates

يُعدّ الفركتوز (38% وسطياً) والغلوكوز (31% وسطياً) السُكّران السائدان في العسل. ولم توجد أحاديات سكاريد أخرى. على كل حال، جرى استعراف أكثر من 20 ثنائي سكاريد وقليل السكاريد (الجدول 12.19)، مع المالتوز على نحو سائد، متبوعاً بالكوجيوبيوز Kojibiose (الجدول 13.19). ويعتمد تركيب ثنائي السكاريد كثيراً على النباتات التـي اشتُقّ منها العسل، في حين تُعدّ التأثيرات الجغرافية والفصلية مهملة. ويتباين المحتوى من السكروز جداً مع مرحلة نضج العسل.

3.5.1.2.19 الإنزيمات Enzymes

يُعدّ الغلوكوزيداز الألفا (الإنفرتاز أو السكراز) والأميلاز الألفا والبيتا (دياستاز) وأكسيداز الغلوكوز والكتلاز وفسفاتاز الحمضي، الإنزيمات السائدة في العسل. وتُمثّل النشاطات الوسطية للإنزيمات في (الجدول 14.19)، وإنّ نشاطات الإنفرتاز والدياستاز مع المحتوى من هيدروكسي ميثيل فرفورال ذات أهمية لتقييم إن كان العسل تعرّض للتسخين أم لا.

يُعرف 7-18 نظيراً إنزيمياً للغلوكوزيداز الألفا. ويحلمه هذا الإنزيم المالتوز والغلوزيدات الألفا الأخرى في مجال أمثل pH 5.8-6.5 ويكون K_m مع السكروز كركيزة 0.030 مول/ل. ولهذا الإنزيم أيضاً نشاط ناقلة الغلوكوزيليز وأثناء المرحلة الأولى من حلمهة السُكروز يتكون ثلاثي السكاريد الإرلوز erlose (α-مالتوزيل-β-D-فركتوفورانوزيد) إضافةً لقليلات سكاريد أخرى (E= إنزيم، S = سكروز، G = غلوكوز، F = فركتوز):



(3.19)

الجدول 13.19: تركيب قليلات السكاريد في العسل

السكر	المحتوى[a] (%)
ثنائيات السكاريد	
Maltose	29.4
Kojibiose	8.2
Turanose	4.7
Isomaltose	4.4
Saccharose	3.9
Maltulose (and two unidentified ketoses)	3.1
Nigerose	1.7
α-, β-Trehalose	1.1
Gentiobiose	0.4
Laminaribiose	0.09
ثلاثيات السكاريد	
Erlose	4.5
Theanderose	2.7
Panose	2.5
Maltotriose	1.9
1-Kestose	0.9
Isomaltotriose	0.6
Melezitose	0.3
Isopanose	0.24
Gentose	0.05
3-α-Isomaltosylglucose	+[b]
قليلات السكاريد الكبيرة	
Isomaltotetraose	0.33
Isomaltopentaose	0.16
الجزء الحمضي	6.51

[a] تستند القيم إلى محتوى قليلات السكاريد الكلي (= 100%) وهو يساوي بالمتوسط في العسل 3.65%

b عرضت السكريات الهامة فقط.

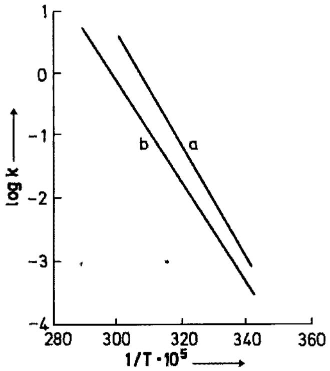
الجدول 14.19: النشاط الوسطي للإنزيم في العسل

الرقم	الإنزيم	النشاط[a]
1	α-Glucosidase (saccharase)	7.5–10
2	Diastase (α- and β-amylase)	16–24
3	Glucose oxidase	80.8–210
4	Catalase	0–86.8
5	Acid phosphatase	5.07–13.4

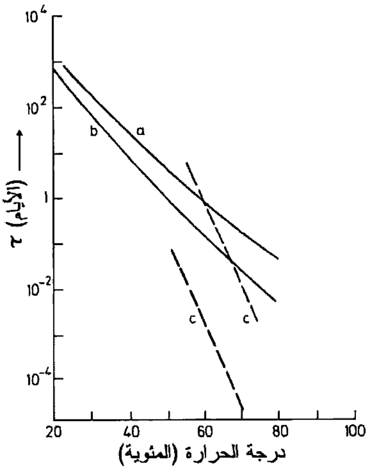
[a] **1.** غ سكروز تحلمه بـ 100 غ عسل/ساعة، 40°م،
2. غ نشا تدرك بـ 100 غ عسل/ساعة، 40°م،
3. نانوغرام H_2O_2 تكون لكل غ عسل/ساعة،
4. الفعالية التحفيزية / غ عسل، **5.** تحرير ملغ P/100 غ عسل في 24 ساعة.

وحالما تجري الحلمهة، تُشطر معظم قليلات السكاريد هذه إلى أحاديات السكاريد. جرى تقصي إزالة فعالية الإنفرتاز حرارياً في العسل وقِيم نصف العمر عند درجات الحرارة المتنوعة. وهذه المعطيات مُمثّلة في (الشكلين 12.19 و13.19). وإنّ كل أنشطة الإنفرتاز تُشتق من النحل عملياً.

تنشأ إنزيمات الأميلاز الألفا والبيتا (الدياستاز) في العسل من النحل أيضاً. أمّا المجال الأمثل pH الخاصة بها فهو 5.0-5.3. ويُعدّ نشاط الدياستاز أكثر ثباتاً تجاه الحرارة من نشاط الإنفرتاز (الشكل 12.19 و13.19).



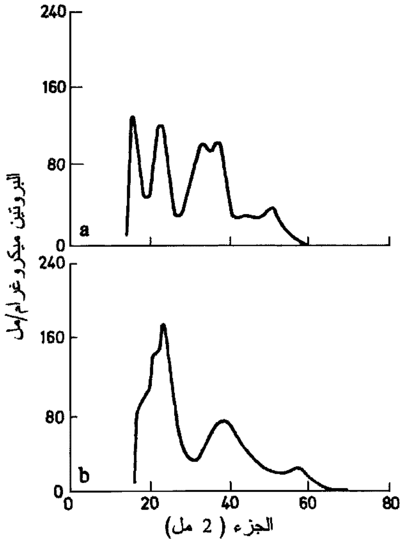
الشكل 12.19: سرعة إزالة نشاط (a) الإنفرتاز (b) والدياستاز في العسل (بحسب *White*، 1978)



الشكل 13.19: نصف عمر النشاط ("τ") للدياستاز (a)، والإنفرتاز (b)، وأُكسيداز الغلوكوز(c) في العسل عند درجات الحرارة المتنوعة (بحسب *White*، 1978)

يُشتق وجود *أكسيداز الغلوكوز* أيضاً من النحل. والباهاء الأمثل لهذا الإنزيم هي 6.1 يؤكسد هذا الإنزيم الغلوكوز (100%) والمانّوز (9%). وإنّ نفاية الأكسدة الإنزيمية، هو بيروكسيد الهيدروجين، المسؤولة جزئياً عن التأثير الكابح للجراثيم في العسل غير المسخّن، التأثير الموصوف سابقاً بما يُدعى "إنهيبين inhibine". وتعطي الأكسدة الإنزيمية حمض الغلوكونيك، الحمض الرئيس في العسل. ويتباين نشاط أكسيداز الغلوكوز وثباته الحراري في العسل على نحو كبير (القيم الحدودية مُعطاة في الجدول 13.19)، فلا يُعدّ هذا الإنزيم مُشعِراً ملائماً عن المعاملة الحرارية للعسل.

يُرجَّح نشوء الكتلاز catalase في العسل من الطلع pollen الذي يمتلك نشاطاً كبيراً لهذا الإنزيم، على خلاف رحيق الأزهار. وعلى نحو مشابه، ينشأ الفسفاتاز الحمضي في العسل من الطلع على نحو رئيس، رغم مجيء بعض النشاط من رحيق الزهور.



الشكل 14.19: بروفيل البروتين لِضربين من العسل كما هو مبيَّن بالترشيح الهلامي على الـــ Sephadex G-200.
(a) عسل زهر القطن (b) عسل من النحل المُغَذّى بالسكر (بحسب 1978، *White*)

4.5.1.2.19 البروتينات Proteins

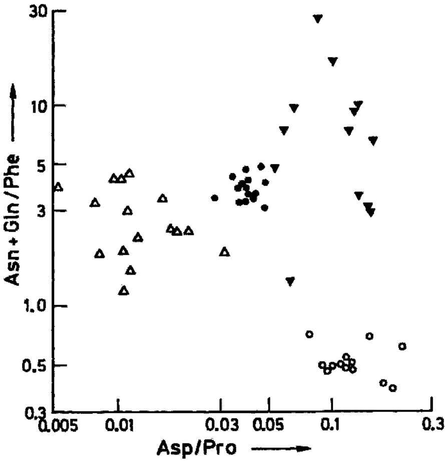
تُشتقّ بروتينات العسل جزئياً من النباتات وجزئياً من نحل العسل. يُظهِر (الشكل 14.19) أن النحل المغّذى بالسكروز يوفِّر بروتينات ذات نماذج أقل تعقيداً من عسل زهر القطن على سبيل المثال.

الجدول 15.19: الحموض الأمينية الحرة في العسل

الحمض الأميني	ميليغرام/100 غ عسل (على أساس الوزن الجاف	الحمض الأميني	ميليغرام/100 غ عسل (على أساس الوزن الجاف
Asp	3.44	Tyr	2.58
Asn + Gln	11.64	Phe	14.75
Glu	2.94	β-Ala	1.06
Pro	59.65	γ-Abu	2.15
Gly	0.68	Lys	0.99
Ala	2.07	Orn	0.26
Cys	0.47	His	3.84
Val	2.00	Trp	3.84
Met	0.33	Unidentified AA's (6)	24.53
Met-O	1.74		
Ile	1.12		
Leu	1.03		
Arg	1.72		
		Total	118.77

5.5.1.2.19 الحموض الأمينية Amino Acids

يحتوي العسل حموضاً أمينية حرة عند مستوى 100 ميلي غرام لكل 100 غرام من المواد الصلبة. يُعدّ البرولين proline، الذي قد ينشأ من النحل، حمضاً أمينياً سائداً ويكوِّن 50-85% من جزء الحموض الأمينية (الجدول 15.19). ومن الممكن استعراف المنشأ الجوغرافي أو المناطقي للعسل إستناداً على نِسب بعض الحموض الأمينية (الشكل 15.19)



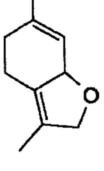
الشكل 15.19: المنشأ المناطقي للعسل في ما يتعلق بتركيبه من الحمض الأميني. (بحسب *White* 1978)
أصل/ منشأ العسل: Δ أوستراليا، • كندا ▼الولايات المتحدة (النفل/البرسيم)، ○ يوكاتان.

6.5.1.2.19 الحموض Acids

يُعدّ حمض الغلوكونيك حمضاً عضوياً أساسياً في العسل، وينتج عن نشاط أكسيداز الغلوكوز. ويكون حمض الغلوكونيك في العسل في توازن مع اللاكتون السكري gluconolactone الخاص به. ويُعدّ مستوى الحمض معتمداً غالباً على الزمن المنقضي بين جمع النحل للرحيق والوصول إلى الكثافة النهائية للعسل في خلايا قرص النحل. ويهبط نشاط أكسيداز الغلوكوز إلى مستوى مهمل في العسل السميك. أما الحموض الأخرى فتوجد في العسل فقط بمقادير صغيرة وهي: حموض الأسيتيك والبوتيريك واللاكتيك والسيتريك والسكسينيك والفورميك والماليئيك والماليك والأكساليك.

7.5.1.2.19 مواد الرائحة Aroma Substances

يوجد حوالي 300 مركب طيار في العسل وقد جرى استعراف أكثر من 200 منها. وثمّة إسترات للحموض الأليفاتية والعطرية، والالدهيدات، وكيتونات وكحولات. ويُعدّ الداما سينون البيتا والفينيل أسيتألدهيد ذات أهمية خاصة ولها رائحة وطعم مشابه لرائحة العسل وطعمه. وإنّ أنترانيلات الميثيل هي مثالية لعسل أنواع الليمون/الحمضيات والخزامى lavender ويُعدّ a7,5,4,2-رباعي هيدرو-3, 6-ثنائي ميثيل بنـــزوفوران (الصيغة 4.19، أثير الليندين linden) نموذجاً نمطياً لعسل (الزيزفون) الليندين.



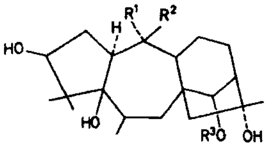
(4.19)

8.5.1.2.19 الأصبغة Pigments

يُعرف القليل نسبياً عن الأصبغة اللونية للعسل. ويبدو أن اللون الكهرمانـــي ينشأ من المركبات الفينولية ومن منتجات تفاعلات الإسمرار غير الإنزيمية بين الحموض الأمينية والفركتوز.

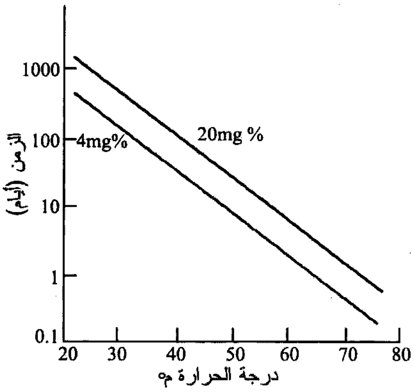
9.5.1.2.19 المكونات السامة Toxic Constituents

عُرِف العسل السام (عسل pontius أو عسل المجانين insane honey) منذ زمن المؤرِّخ الإغريقي *Xenophon* والكاتب الرومانـــي *Plinius*. إنه يأتـــي غالباً من النحل الذي يجمع رحيقه من: أنواع الوردية rhododendron (آسيا الصغرى، وجبال القوقاز)؛ وبعض نباتات الفصيلة الخلنجية *Ericacea*؛ وتوت/ثمار المجانين insane ("mad") berries؛ والكلميَّة Kalmia دائمة الخضرة؛ والفصيلة الفربيونية *Eurphorbiaceae*؛ والعسل المجموع من المواد الحلوة الأخرى، مثال، نضحات المَنّ honey dew من الجنادب grasshoppers. تحتوي الوردية rhododendron على مركبات سامة، زيفان الأندروميدو andromedotoxin (أسيتيل أندروميدول) والذيفانات grayanotoxins I، II and III (ثنائي التيربين رباعي الحلقة tetra-cyclic diterpene) المستعمل في الطب كمرخي عضلات (I: R^1 = OH, R^2 = CH_3, R^3 = $COCH_3$؛ II: R^1, R^2 = CH_2, R^3 = H؛ III: R^1 = OH, R^2 = CH_3, R^3 = H) (أنظر الصيغة 5.19).



(5.19)

وإنّ الطبيعة السامة للعسل النيوزيلاندي ناتجة عن زيفانات التوتين tutin والهينانكين hyenanchin (mellitoxin) من جنبة التوتو tutu shrub (نبات جنبة الدباغين tanner shrub plant، شجرة الإهابية نوع *Coriaria arbora*) إنّ الأزهار السامّة من التبغ والدفلى oleander والياسمين jasmine والبنج henbane (المنج *Datura metel*) ومن الشوكران helmock (الشّوكران الأبقع *Conium maculatum*) تُوفِّر عسلاً غير سام. ولكن إنتاج هذه الأعسال يُعدّ مهملاً في أوروبا.



الشكل 16.19: تكوين هيدروكسي ميثيل فرفورال في العسل مقابل درجة الحرارة والزمن (بحسب *White*، 1978)

6.1.2.19 التخزين Storage

يغمق لون العسل عموماً في التخزين، وتنقُص حدّة العبير ويزداد المحتوى من هيدروكسي ميثيل فرفورال، اعتماداً على pH وزمن التخزين ودرجة الحرارة (الشكل 16.19). ويستمر الانقلاب الإنزيمي للسكروز أيضاً عند مستوى قليل حتـــى عند وصول العسل إلى كثافته النهائية.

ينبغي حماية العسل من الرطوبة الجوية وحفظه عند درجات حرارة أقل من 10°م عند تخزينه. أما المجال المرغوب للإستخدام فهو 18-24°م.

7.1.2.19 الاستعمال Utilization

يرجع استخدام العسل إلى فترات ما قبل التاريخ. إذ كان لشمع العسل والعسل دور هام في الحضارات القديمة. فكانا يوضعان في الأضرحة/القبور كغذاء لأرواح الموتـــى، حيث يصِف العهد القديم Old Testament أرض الميعاد على أنها "أرض يسيل فيها الحليب والعسل". وفي العصور الوسطى استُخدِم العسل كغذاء ممتاز للطاقة وكان المُحلّي الوحيد للغذاء إلى حين إدخال سكر القصب. وبالإضافة إلى الاستمتاع به كعسل، يستخدم في الخبز (كعك العسل وغيرها) أو في صناعة المشروبات الكحولية عبر مزجه مع الكحول (مُسكِر العسل المعطّر beartrag) أو عبر تخميره إلى خمر/نبيذ العسل المُنكّه (Met). وتُصنع المستحضرات المحتوية العسل بالتوليف مع الحليب والحبوب cereals من أجل الأطفال. وكثيراً ما تُنكّه منتجات التبغ بالعسل. وفي الطب، يستعمل العسل في شكله النقي أو يوصف في مستحضرات مثل حليب العسل وعسل الشُّمَّرة fennel ومراهم للجروح ويُضمَّن في مستحضرات التزويق/التجميل في هلامات العسل والغليسيرين ومنتجات كريمات الدبغ. وتستند أهمية العسل كغذاء وكمادة مغذية nutrient على مقوِّماته العبيرية ومحتواه الكبير من السكريات وسرعة امتصاص هذه السكريات.

2.2.19 العسل الإصطناعي Artificial Honey

1.2.2.19 تمهيد Foreword

إن العسل الاصطناعي هو غالباً السُكروز المنقلب من سكر الشمندر أو القصب ويُنتج مع سكر النشا أو شراب النشا أو بدونهما. ويُضبط مظهره ورائحته ونكهته ليحاكي العسل الطبيعي. وثمّة كريمات تحتوي مقومات غير سكرية ومعادن وسكروز وهيدروكسي ميثيل فرفورال، اعتماداً على طرق الإنتاج

2.2.2.19 الإنتاج Production

يُشطر السكروز (محلول 75%) إلى الغلوكوز والفركتوز بوساطة الحلمهة الحمضية باستخدام حمض الهيدروكلوريك والسلفوريك والفسفوريك والكربونيك الفورميك واللاكتيك والطرطريك أو السيتريك، وإنزيمياً، على نحو أقل إستخداماً، بوساطة الإنفرتاز. ثم يُستعدل الحمض المستخدم في الانقلاب بوساطة كربونات الصوديوم أو بيكربونات الصوديوم أو كربونات الكالسيوم وغيرها. ويعطر aromatized السكر المنقلب بعد ذلك، غالباً بالعسل الطبيعي المنكّهة جداً. ولتسهيل التبلور، يُبذر بمزيج السكر المنقلب الذي جرى تصلُّبه مسبقاً، ثم يُعبّأ/يُرزم بوساطة ماكينات مؤتمتة automated. يتكوَّن أيضاً قليل السكاريد ("الدكسترين المنقلب") أثناء الانقلاب، غالباً من الفركتوز. وإنّ الانقلاب الزائد عبر التسخين المطوَّل يسبب تلويناً داكناً للمنتج وبعض النكهة المرّة. وأكثر من هذا، يُكوِّن تدرّك الغلوكوز والفركتوز مستوى ملحوظاً من هيدروكسي ميثيل فرفورال - يمكن استخدامه لاستعراف العسل الإصطناعي.

يُصنع العسل الاصطناعي السائل من شراب السكروز المنقلب والمُستعدل. ولمنع التبلور، يُضاف حتـــى 20% من شراب النشا المتدرّك على نحو قليل والغنـــي بالدكسترين (يتناسب المقدار المضاف طرداً مع وزن المنتج النهائي).

3.2.2.19 التركيب Composition

يحتوي العسل الاصطناعي سكراً منقلباً (≤50%)، سكروز (≥38.5%)، ماء (≥22%)، رماد (≥0.5%) وعند الضرورة، منتجات النشا المُسكّرة (≥38.5%). ينبغي أن تكون pH المزيج ≤2.5. وإنّ حامل العبير هو الإستر الإيثيلي لحمض فينيل أسيتيك على نحو أولي، وأحياناً ثنائي الأسيتيك وغيره. أمّا المحتوى من هيدروكسي ميثيل فرفورال فهو 0.08-0.14%. وعادةً ما يلوّن المنتج بملوِّنات الغذاء المضمونة الجودة/المرخّصة.

4.2.2.19 الاستعمال Utilization

يستعمل العسل الإصطناعي كمحلّي للخبز ولصنع الـ Printen (كعك العسل المغطّى باللوز)، وكعكة الزنجبيل gingerbread وغيرها من منتجات الخبز.

3.19 المراجع

Birch, G.G., Green, L.F. (Eds.): Molecular structure and function of food carbohydrates. Applied Science Publ.: London. 1973

Blank, I., Fischer, K.-H., Grosch, W.: Intensive neutral odorants of linden honey. – Differences from honeys of other botanical origin. Z. Lebensm. Unters. Forsch. *189*, 426 (1989)

Crane, E. (Ed.): Honey. Heinemann. London. 1979

Crittenden, R.G., Playne, M.J.: Production, properties and applications of food-grade oligosaccharides. Trends Food Sci. Technol. *7*, 353 (1996)

Fincke, A.: Zuckerwaren. In: Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. edn., Vol. 24, p. 795, Verlag Chemie: Weinheim. 1983

Hoffmann, H., Mauch, W., Untze, W.: Zucker und Zuckerwaren. Verlag Paul Parey: Berlin. 1985

Hough, C.A.M., Parker, K.J.; Vlitos, A.J. (Eds.): Developments in sweeteners-1 ff. Applied Science Publ.: London. 1979 ff

Jeanes, A., Hodge, J. (Eds.): Physiological effects of food carbohydrates. ACS Symposium Series 15, American Chemical Society: Washington, D.C. 1975

Katan, M.B., DeRoos, N.: Promises and problems of functional foods. Crit. Rev. Food Sci. Nutr. *44*, 369 (2004)

Koivistoinen, P., Hyvönen, L. (Eds.): Carbohydrate sweeteners in foods and nutrition. Academic Press: New York. 1980

Lehmann, J., Tegge, G., Huchette, M., Pritzwald-Stegmann, B.F., Reiff, F., Raunhardt, O., Van Velthuysen, J.A., Schiweck, H., Schulz, G.: Zucker, Zuckeralkohole und Gluconsäure. In: Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. edn., Vol. 24, p. 749, Verlag Chemie: Weinheim. 1983

Pancoast, H.M., Junk, W.R.: Handbook of sugars, 2nd edn., AVI Publ. Co.: Westport, Conn. 1980

Pfnuer, P., Matsui, T., Grosch, W., Guth, H., Hofmann, T., Schieberle, P.: Development of a stable isotope dilution assay for the quantification of 5-methyl-(E)-2-hepten-4-one: Application to hazelnut oils and hazelnuts. J. Agric. Food Chem. *47*, 2044 (1999)

Quax, W.J.: Thermostable glucose isomerases. Trends Food Sci. Technol. *4*, 31 (1993)

Rymon Lipinski, G.-W. von, Schiweck, H.: Handbuch Süßungsmittel. Behr's Verlag: Hamburg. 1991

Schiweck, H.: Disaccharidalkohole. Süßwaren *22* (14), 13 (1978)

Schiweck, H., Clarke, M.: Sugar. In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition, Volume A25, p. 345, Verlag Chemie, Weinheim, 1994

Schiweck, H., Bär, A., Vogel, R., Schwarz, E., Kunz, M.: Sugar alcohols. In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition, Volume A25, p. 413, Verlag Chemie, Weinheim, 1994

Shallenberger, R.S., Birch, G.G.: Sugar chemistry. AVI Publ. Co.: Westport, Conn. 1975

Sturm, W., Hanssen, E.: Über Cyanwasserstoff in Prunoideensamen und einigen anderen Lebensmitteln. Z. Lebensm. Unters. Forsch. *135*, 249 (1967)

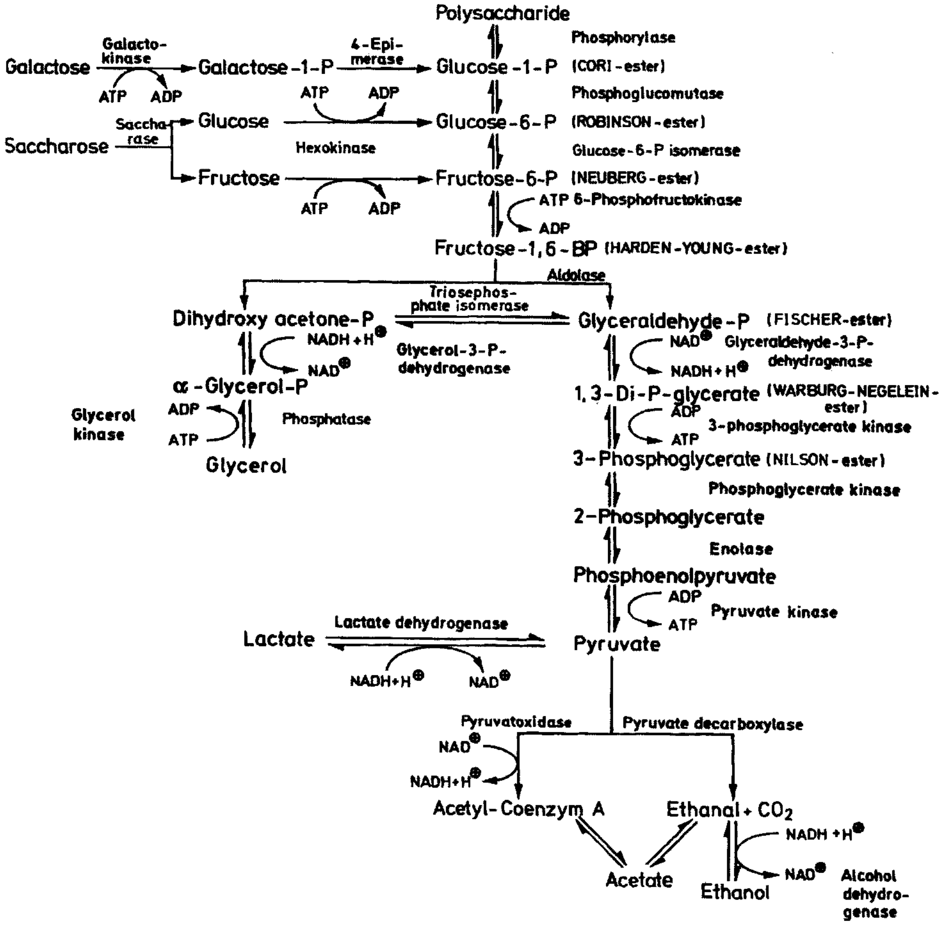
Tegge, G., Riehm, T., Sinner, M., Puls, J., Sahm, H.: Verzuckerung von Stärke und cellulosehaltigen Materialien. In: Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. edn., Vol. 23, p. 555, Verlag Chemie: Weinheim. 1983

White jr., J.W.: Honey. Adv. Food Res. *24*, 287 (1978)

20. المشروبات الكحولية Alcoholic Beverages

تنتج المشروبات الكحولية من السوائل التـــي تحوي السكريات بعد خضوعها إلى عملية تخمر كحولي. وتوجد السكريات القابلة للاختمار بالخميرة كسكر جاهز أو تنشأ من مواد أولية بعملية انشطار تحليلي للنشا والدكسترين التـــي تعطي سكريات بسيطة. أهم المشروبات الكحولية هي البيرة أو الجعة والنبيذ والبراندي. وتعرف البيرة الجعة والنبيذ منذ الحضارات الأولى للإنسان وتنتج في البلاد المتطورة صناعياً. ولم تستعمل عملية التقطير لإنتاج السائل المسكر إلا في مرحلة متأخرة. تصل القيمة الحرارية للإثانول إلى مستوى عالٍ (29 كيلوجول أو 7 كيلوكالوري/غ).

يلخص الشكل 1.20 مسار *امبدن – مايرهوف – بارناس* للاختمار الكحولي وتحلل السكر، ونحيل القارئ إلى كتاب مدرسي في الكيمياء الحيوية لمعرفة تفاصيل التفاعلات والأنزيمات الواردة في الشكل السابق.



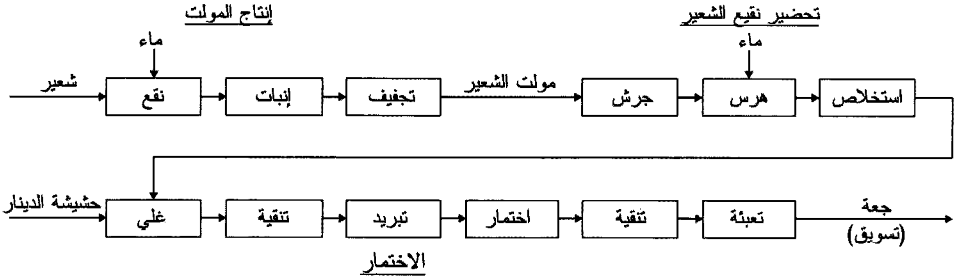
الشكل 1.20: مخطط امبدن – مايرهوف – بارناس لتحلل السكريات والاختمار الكحولي.

1.20 البيرة أو الجعة Beer

1.1.20 مقدمة Foreword

تتطلب صناعة البيرة أو الجعة استعمال الشعير المنبت (مولت)، وحشيشة الدينار، والخميرة، والماء. وهي تتطلب بالإضافة إلى السابق أنواعاً من النشا أو مواد أولية أخرى تحوي السكر مثل أنماط أخرى من المولت الأتـي من القمح أو الحبوب غير المنبتة التـي يطلق عليها اسم المساندات كالشعير والقمح والذرة والرز، بالإضافة إلى نشا الدقيق ومنتجات هدم النشا والسكريات المتخمرة. ولذلك قد يضطر عند استعمال المواد الأولية الإضافية إلى استعمال ولو جزئياً مستحضرات أنزيمية آتية من الميكروبات.

يعود ما تملكه البيرة أو الجعة من خصائص التنشيط والسُكرِ إلى الأيثانول، وتعود رائحتها ونكهتها ومذاقها المر إلى حشيشة الدينار وإلى المنتجات الناتجة بالتجفيف التنوري ومكونات الرائحة المتشكلة خلال الاختمار، وتعود قيمتها الغذائية إلى ما تحويه من خلاصات ذوابة غير متخمرة (كربوهيدرات، بروتين) ولخيراً يعود تأثيرها المنعش إلى ثنائي أكسيد الكربون، وهو مكون رئيسي. يعطي الجدول 1.20 بيانات عن إنتاج البيرة واستهلاكها، كما يعطي المخطط الموجود في الشكل 2.20 تمثيلاً لإنتاجها.



الشكل 2.20: إنتاج الجعة.

2.1.20 المواد الأولية Raw Materials

1.2.1.20 الشعير Barley

يعد الشعير أكثر المواد الأولية أهمية في إنتاج الجعة. يستعمل في ألمانيا في صناعة الجعة طرز مختلفة من الشعير الربيعي (*Hordeum vulgare convar. distichon*)، تلك التـي لها خواص مناسبة لإنتاج المولت. إضافة إلى الشعير السابق يزداد دور الشعير الشتوي ذي الستة صفوف. ومن صفات الشعير ذي القيمة العالية في تصنيع الجعة إعطاء كميات وفيرة من المستخلص الناتج من المولت، ومحتوى عالٍ من النشا مع كمية معتدلة من البروتين (9-10 %)، وله درجة عالية من الإنبات (على الأقل 95% من البذور) ونشيط في الإنبات وقابلية جيدة للانتفاخ، ويجب أن تُشمل مقايسة حسية عند تقويم الشعير.

2.2.1.20 المواد الأولية المحتوية على السكر مع المواد النشوية الأخرى Other Starch- and Sugar-Containing Raw Materials

1.2.2.1.20 مولت القمح Wheat Malt

يمزج مولت القمح مع مولت الشعير بنسبة 60:40 عند إنتاج صفوة البيرة أو الجعة المخمرة.

2.2.2.1.20 المساندات Adjuncts

يدعم مولت الشعير بمصادر من النشا تضاف على هيئة حبوب غير منبته (مساندات) حتـى يمكن تخفيف المهروس بنسبة

15-50% وتشمل هذه المساندات على الشعير، والقمح، والذرة، والرز (المكسر) على شكل دقيق كامل أو رقائق أو دقيق أو جريش.

وهذه المساندات فقيرة بالنشاط الأنزيمي، ولذا من الضروري إضافة مستحضرات أنزيمية ميكروبية تحوي فعاليات α-أميلاز وبروتينيز.

الجدول 1.20: إنتاج الجعة واستهلاكها في 1980، 1997، 2004.

الدولة	الإنتاج (10^6 hl)			الاستهلاك ل/فرد		
	1980	1997	2004	1980	1997	2004
بلجيكا	14.3	14.0	15.4	131	101	93
دانمارك	8.1	9.2	8.4	131	117	90
ألمانيا	92.3[a]	114.8	106.0	145[a]	131	116
فنلندا	2.8	4.8	4.6	54	67	84
فرنسا	21.7	19.5	18.1	57		33
يونان	4.1[b]	3.9	4.4	41[b]	39	
ايرلنده	6.0	8.1	8.0	122	124	108
ايطاليا	8.6	11.5	13.7	17	25	30
لوكسمبورغ	0.7	0.5	0.4	116	115	
هولندا	15.7	24.7	25.1	86	86	78
النمسا	7.6	9.4	8.9	102	113	109
البرتغال	3.6	6.6	7.3	35	64	62
السويد	3.7	4.9	4.0	47	62	52
اسبانيا	20.0	24.9	30.6	54	67	
المملكة المتحدة	64.8	59.1	58.0	118	104	101
جمهورية التشيك			18.5			161

[a] بدون GDR. (جمهورية المانيا الديمقراطية).

[b] 1990.

يحوي الشعير غير المنبت زيادة بنحو ثلاثة أضعاف من β-غلوكان عما في الشعير المنبت. وحتـــى يمكن انقاص اللزوجة لمستخلص الشعير غير المنبت إلى قيمة مساوية لما في الشعير المنبت يجب تدرك β-غلوكان باستعمال أنزيم β-غلوكاناز، الذي يوجد في التحضيرات الأنزيمية البكترية.

3.2.2.1.20 الأشربة ومساحيق المستخلصات Syrups, Extract Powders

تم حديثاً إيجاد مساندات لعملية التصنيع على شكل شراب أو مسحوق ما هي إلا مستخلصات أنزيمية أو مستخلصات حمضية للشعير أو القمح أو الذرة نظراً لأن الشكل المألوف لهذه المساندات يحدث تغيرات غير مرغوبة. وبذلك يمكن استعمال شراب من الشعير يصل حتـــى 45% من إجمالي الهريس.

4.2.2.1.20 مستخلصات المولت، مركزات النقيع Malt Extracts, Wort Concentrates

يلجأ عند إنتاج مستخلصات مولت خالية من حشيشة الدينار أو إنتاج مركزات النقيع مع حشيشة الدينار إلى تبخير النقيع العادي باستعمال التفريغ أو تركيزه بالتجفيف (التجفيف بالتجميد). وتستعمل مثل هذه المركزات بعد تخفيفها. وتتصف مثل هذه المركزات بأن المواد المرة الموجودة فيها وكذلك ميلها إلى إعطاء العكر والضبابية تتناقص، لأن التنينات والبروتينات تزال منها خلال مرحلة التبخير.

5.2.2.1.20 تخمير السكريات Brewing Sugars

يضاف السكروز والسكر المنقلب وسكر النشا في مرحلة الغلي مع حشيشة الدينار أو قبل تعليب الجعة أو البيرة.

3.2.1.20 حشيشة الدينار Hops

1.3.2.1.20 الخطوط العامة General Outline

حشيشة الدينار مادة هامة ومكون أولي لا يستغنـــى عنه في إنتاج البيرة أو الجعة. وهي تقوم بعمل تنقية لأنها ترسب البروتينات في النقيع محدثةً تغيراً في خصائصه حيث تعطي رائحة خاصة ومذاقاً مراً، وتساهم مع الأيثانول وثنائي أكسيد الكربون وبما لها من خواص مضادة للأحياء في ثبات الجعة. وإن محتوى البكتين في حشيشة الدينار يعزز القدرة على تكوين الرغوة في الجعة. ونبات حشيشة الدينار (*Humulus lupulus*) طويل، متسلق، حولي، وشديد الاحتمال. وتنمو أزهار النباتات الأنثوية، رغم عدم تلقيحها، بصورة جيدة، وتتجمع على شكل عنقود أزهار قنابات له حراشف رقيقة وكبيرة. وعندما ينضج المخروط يحصد ويتداول تجارياً. يتكاثر هذا النبات خضرياً بزرع قطع من الجذور الطازجة. وعادة تحصد المخاريط في شهر آب أو أيلول وتجفف وتضغط في بالات (Bales). تحوي الغدد في الجزء العلوي والسفلي من القنابة على مواد مرة الطعم بالإضافة إلى الزيوت العطرية. يعطي الجدول 2.20 بيانات عن إنتاج حشيشة الدينار.

الجدول 2.20: إنتاج حشيشة الدينار في 2006 (1000 طن)

القارة	حشيشة	الدولة	حشيشة
العالم	129	ألمانيا	34
أفريقيا	23	الولايات المتحدة	26
أمريكا ال وسطى	–	أثيوبيا	23
أمريكا الشمالية	26	الصين	22
أمريكا الجنوبية والكاريبـــي		جمهورية الشيك	5
		بولندا	3
آسيا	25	المملكة المتحدة	2
أوروبا	53	كوريا	2
أوقونوسيا	2	سلوفينا	2
		أسبانيا	1
		أستراليا	1
		فرنسا	1
		ألبانيا	1
		Σ (%)[a]	98

[a] إنتاج العالم = 100%.

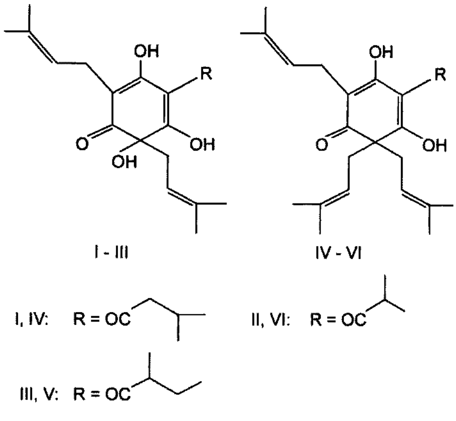
2.3.2.1.20 التركيب Composition

يوضح الجدول 3.20 بيانات عن تركيب حشيشة الدينار، وأهم مكوناتها على الإطلاق المركبات ذات الطعم المر، حيث توجد في حشيشة الدينار الطازجة على صورة α-الحموض (قارن الصيغة 1.20): هومولون (I)، كوهومولون (II)، أو ادهومولون (III)، وأيضاً على صورة β-الحموض: لوبولون (IV)، كولوبولون (V) وأدلوبولون (VI). وهذه المركبات السابقة عرضة إلى التغير خلال التجفيف والتخزين والمعالجة التصنيعية لحشيشة الدينار. وهذه التغيرات تتضمن عادة تصاوغ وأكسدة مع أو بدون بلمرة، ونتيجة لذلك يتكون عدد كبير من المنتجات الثانوية.

الجدول 3.20: تركيب حشيشة الدينار

المكون	المحتوى (%)[a]	المكون	المحتوى (%)[a]
مركبات مرة	18.3	ألياف خام	15.0
زيت عطري	0.5	رماد	8.5
فينولات عديدة	3.5	الخلاصة الخالية من النتروجين	34.0
بروتين خام	20.0		

[a] كنسبة مئوية من المادة الجافة، محتوى الرطوبة تقريباً 11%.



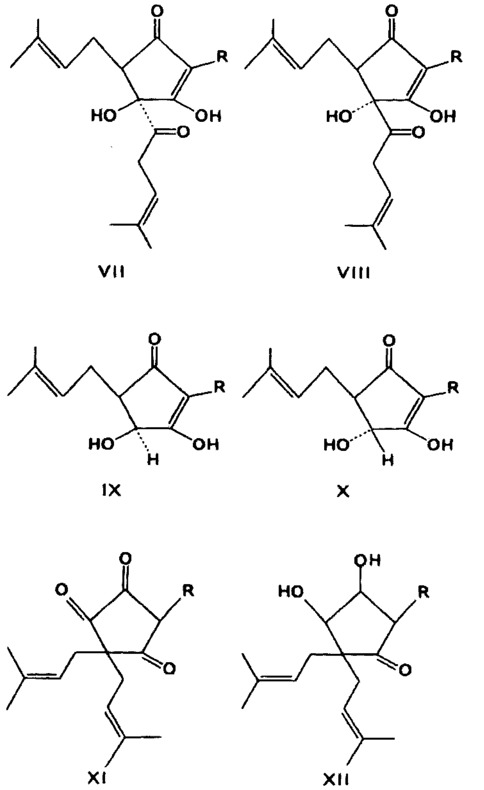
(1.20)

الجدول 4.20: محتوى هومولون ولوبولون في حشيشة الدينار من مصادر مختلفة (الأرقام بـــ %)

حشيشة الدينار	α-الحموض			β-الحموض		
	هومولون	كوهومولون	أدهومولون	لوبولون	كولوبولون	أدلوبولون
يابان	46	41	13	21	68	11
أمريكا	54	34	12	32	57	11
هليرتو	59	27	14	45	43	12
الجعة الشمالية	64	24	12	46	43	11
ساز	67	21	12	51	37	12

تختلف جودة وشدة المذاق المر الذي تعطيه المركبات الثانوية. ولذلك يعتمد تقويم حشيشة الدينار على أساس تعيين تركيب المركبات الإفرادية للحموض ألفا والحموض بيتا، بدلاً من معرفة المحتوى الكلي للمواد المرة. وكما يُبين الجدول 4.20 شدة اختلاف تركيبها حسب منشأ حشيشة الدينار. تتحول خلال غليان حشيشة الدينار متصاوغات هومولوس إلى ايزوهومولوس (مركبات مقرونة، VII؛ مركبات مفروقه، VII؛ قارن مع الصيغة 2.20)، وهي مركبات أكثر ذوباناً وأشد مراراً من المركبات الأولية. ويمكن أن تتحول مركبات إيزوهومولون إلى حموض هومولينيك IX)، (X، التـــي تملك فقط نحو 30% من الطعم المر الموجود في ايزوهومولونس.

إن مركبـــي هولوبونس (XI) ولوبوتريونس (XII) من المنتجات الثانوية لمركب لوبولونس. وهما يتميزان بصورة استثنائية بـــمذاق مر لطيف وسار أكثر من المركبات التـــي أتت منها. وعليه فإن المذاق المر للجعة يعود بصورة أولية إلى جزء هومولون.



(2.20)

يُعطي الجدول 5.20 مركبات الرائحة في حشيشة الدينار الجافة. ويلاحظ وجود أنديكا ترى اين و-تترااين، التـــي تملك رائحة تشبه البلسم وعطرية وتشبه الصنوبر. وتعود هذه الهيدروكربونات وبالذات ميرسين ولينا لول إلى مركبات تعطي رائحة مميزة لحشيشة الدينار.

الجدول 5.20: مواد الرائحة القوية في حشيشة الدينار.

المركب	التركيز مغ/كغ جوامد
Myrcene	3200
R-Linalool	68
Butyric acid	28
Hexanoic acid	21
Pentanoic acid	20
Nonanal	3.6
2-Methylpropionic acid	2.4
3-Methylbutyric acid	2.3
2-Methylbutyric acid	1.5
Hexanal	1.5
4-Vinylguaiacol	1.5
2-Methylbutyric acid methylester	0.15
(E,Z)-1,3,5-Undecatriene	0.076
(E,Z,E)-1,3,5,9-Undecatetraene	0.045
(Z)-3-Hexenal	0.029
1,3,5,8-Undecatetraene[a]	0.024
Isobutyric acid ethylester	0.023
1-Octen-3-one	0.022
2-Methylbutyric acid propylester	0.0018

[a] الكيمياء الفراغية غير معروفة.

3.3.2.1.20 إجراءات التصنيع Processing

تُجفف حشيشة الدينار الطازجة في تنور خاص بها يمر فيه تيار من الهواء الساخن (30-65°م) حتـــى تصل إلى رطوبة 8-10%، على أن يتبع ذلك إعادة إحكام للرطوبة بصورة تصل إلى 11-12%.

بالإضافة إلى المخاريط الزهرية التـــي تتعرض إلى فقد جودها حتـــى لو وضعت في شروط تخزين ملائمة فإن استعمال المنتجات المصنعة من الحشيشة مقبول.

يستحصل على مسحوق حشيشة الدينار (محتواها المائي 3-8%) بالتجفيف وطحن المخاريط الزهرية، مما يؤدي إلى أن تكون مواد الرائحة الفعّالة أكثر قابلية للاستخلاص. يعزل قبل الطحن جزء من المواد الخاملة ويحصل بذلك على مركزات غنية بـــ لوبولين.

يتم استخلاص حشيشة الدينار بمزيج من الماء ومذيب عضوي (مثل الكحول، ثنائي ايتيل أثير)، لإعطاء مستخلصات ذات تركيب مختلف. وحديثاً استعملت طريقة لاستخلاص حشيشة الدينار تعتمد على ثنائي أكسيد الكربون فوق الحرج كما توضحت أهميتها.

ويعد استعمال المستخلصات المتصاوغة الذي يتم فيه تصاوغ هومولون إلى ايزومولون بالمعالجة الحرارية مناسباً في إجراءات تصنيع حشيشة الدينار على البارد. ويتم هذا التحول في إجراءات تصنيع حشيشة الدينار بالطريقة التقليدية عبر غليان النقيع لمدة طويلة. تستعمل مستخلصات التصاوغ في مرحلة الاختمار الرئيسية أو في مرحلة متأخرة من عملية تخمير الجعة.

يؤدي غلي حشيشة الدينار إلى فقد نسبة كبيرة من مكونات الزيت مع البخار. وتتعزز رائحة حشيشة الدينار في المنتج إذا اضيفت قبل فترة بسيطة من انتهاء الغليان أو عند استعمال راتنجيات حشيشة الدينار أو مستخلصات مركزه. تساهم المكونات الفينولية الموجودة في حشيشة الدينار في تخثر البروتينات خلال عملية غلي النقيع. وقد يترسب جزء من معقدات البروتين – تانين في درجة حرارة منخفضة بعد تخزين طويل مؤدياً ذلك إلى حدوث عكر في الجعة.

4.2.1.20 ماء التخمير Brewing Water

يؤثر الماء المستخدم في تحضير النقيع في معامل صناعة الجعة تأثيراً عظيماً في جودة الجعة وخصائصها. تغير مكونات الأملاح في الماء pH الهريس والنقيع. ترفع أيونات الكربونات الحامضية الـــ pH، بينما Ca^{+2} وMg^{+2} تسبب انخفاضاً في pH. وإن تسخين الماء الذي يحوي كربونات حامضية يزيد من قلوية الماء كما في المعادلة

$$HCO_3^- + H^- \rightarrow CO_2 + H_2O \qquad (3.20)$$

حيث ينـــزاح التوازن إلى اليسار، خلال التسخين ويتصاعد CO_2 كغاز. أما أيونات Ca وMg فتتفاعل مع الفوسفات الثانوية في النقيع وتشكل فوسفات رباعية غير ذوابة، ومحررةً البروتونات، التـــي تضاف إلى حموضة الماء.

$$3Ca^{2+} + 2HPO_4^{2-} \rightarrow Ca_3(PO_4)_2 + 2H^+ \qquad (4.20)$$

تُعطي كبريتات المغنـــزيوم إلى الجعة عندما تكون في تركيز عالٍ مذاقاً مراً غير سار. وتحدث أيونات أملاح الحديد والمنغنيز عكراً وتبدلاً باللون وتدهوراً في الطعم. تعيق تراكيز من NaCl أو النترات (‎>360 ملغ/ل)، وهي تراكيز عالية تتدخل في عملية الاختمار. ترجع خلال الاختمار ترجع النترات إلى نتريت، وهي مادة سامة للخميرة.

أن الخصائص الفريدة للأنماط المختلفة من الجعة (Dortmond، Pilsen، Burton–on–Trent، Munich)، ترجع تاريخياً بدون أي شك إلى الماء المستعمل في صناعة الجعة في تلك الأماكن التـــي تنتج الأنواع المذكورة سابقاً، لأنه من المعروف أن القلوية المتبقية تلعب دوراً رئيسياً. فالماء المنخفض في الكربونات الحامضية الذوابة لأيونات الكالسيوم والمغنـــزيوم والصوديوم

أو البوتاسيوم وكذلك الكربونات والهيدروكسيلات الذوابة مناسب للجعة الخفيفة والغنية بحشيشة الدنيا، مثل جعة Pilsener، بينما الماء القلوي مناسب للجعة الداكنة، مثل بيرة Munich (ميونخ).

تتجه معظم المعالجات التـــي تتم على الماء المستخدم في صناعة الجعة إلى إزالة الكربونات. وعادة ما يتم ذلك عبر التسخين مع ماء الكلس. وتحدث طراوة في الماء عند إضافة ماء الكلس بدون تسخين. ويعد من الفوائد إزالة الملح الزائد باستعمال راتنجيات تبادل أيونـــي. ويمكن اليوم معالجة أي ماء حتـــى يعطي الاحتياجات المرغوبة لنوع الجعة.

5.2.1.20 خمائر تخمير البيرة أو الجعة Brewing Yeasts

لا يستعمل في صناعة الجعة إلاذرّيات من السكيراء *Sacchoromyces*. ونميز بين نمطين: خمائر الاختمار العلوية للحرارة الأعلى من 10°م، وخمائر الاختمار السفلية المستعملة في حرارة حتـــى الصفر. ترتفع خمائر الاختمار العلوية مثل السكيراء الجعوية *Sacchoromyces cerevisiae Hansen* إلى السطح خلال الاختمار حيث تتجمع مع بعضها بشكل براعم، وتقوم بتخمير الرافينوز جزئياً فقط لعدم احتوائها أنزيم ميلي بياز. أما خمائر الاختمار السفلية، مثل *Sacchoromyces carlsbergensis Hansen* فتستقر في الأسفل خلال الاختمار وتقوم بتخمير جميع السكريات ومن ضمنها الرافينوز. وهناك خمائر ذات مقدرة على التخمر عالية وتبقى معلقة لمدة طويلة، معطية سرعة اختمار عالية. أما الخمائر ضعيفة المقدرة على الاختمار فتقوم بالتندف في مرحلة مبكرة وتستقر في القاع (خمائر عالية التندف) وبالتالي غير قادرة على الاستمرار بالاختمار النشيط وهناك الآن مزارع نقية لذريات كثيرة من الخمائر وتشتق من خلية خميرة إفرادية وتستعمل كخميرة بادئ في عمليات معامل الجعة. فبعد مرحلة الاختمار الرئيسية، يؤخذ جزء من الخميرة ويضاف إلى النقيع المحضر الطازج حتـــى تغدو الخميرة عديمة الفائدة بسبب تلوثها أو تنكسها. ومن الممكن في هذا النمط القيام بصورة مستمرة في انتقاء ذريات خميرة مناسبة لهدف محدد.

3.1.20 تحضير المولت (مستنبت الحبوب) Malt Preparation

تنقع الحبوب في الماء وتترك لتستمر في الإنبات. ويجفف الناتج من المولت الأخضر يجفف ويحمص باعتدال إلى مولت داكن قليلاً أو كثيراً وغنـــي بالرائحة ومجفف بالتنور. وخلال التصنيع تزال الجذور الصغيرة من المولت. ويقدر الفقد نتيجة عملية المولت هذه بنحو 11-13% من الوزن الجاف ويخزن قبل استعماله لمدة 4-6 أسابيع.

1.3.1.20 النقع Steeping

تنقع بذور الحبوب في الماء لزيادة رطوبتها والتحريض على الإنبات. ويبلغ محتوى الماء 42-44% للمولت الفاتح و44-46% للمولت الداكن. وعادة ما يتم تناوب إضافة ماء النقع وحذفه. وينقع الشعير أولاً لمدة 4-6 ساعات في ماء درجة حرارته 15-12°م وبصورة يعدّل محتواه من الماء إلى نحو 30%. يتبع ذلك فترة جفاف تدوم لمدة 18-20 ساعة، حيث تنتفخ الحبوب وتبدأ العمليات الأنزيمية بسرعة. وفي المرحلة الرطبة الثانية من عملية النقع توضع الحبوب في ماء حرارته 18°م للحصول على محتوى رطوبة 38% في خلال ساعتين. ولذلك يُحتاج إلى تهوية جيدة في جميع المراحل لطرد CO_2 الناتج بعملية التنفس. وعادة ما تكون درجة حرارة النقع 12-24°م. وتخدم المعاملة القلوية (NaOH, CaO) لماء النقع في تخفيف التلوث الميكروبـــي وإزالة بولي فينولات غير المرغوبة من القشور.

2.3.1.20 الإنبات Germination

توضع الحبوب عندما تصل رطوبتها إلى مستوى مرغوب (بعد نحو 26 ساعة) في صندوق الأنبات (المنبت) أو في براميل في حالات قليلة حتـــى يمكن أن تستكمل إنباهّا. ويزال CO_2 مع الحرارة عبر نفخ هواء رطب (500م^3/طن). تظهر البراعم في

الدرجة 16-18°م في مدة 16-20 ساعة. ونجد في البداية أن الماء يزداد في الشعير إلى نحو 41% وذلك بالرش ثم يزداد إلى 47% لدعم استمرار الإنبات. ويستمر نمو الجذيرات إلى نحو 1.5 مرة من طول حبة الحبوب. وفي نهاية العملية التـــي تستغرق كلها نحو 40-50 ساعة تخفض الحرارة إلى 11-13°م. وتسمح التشريعات القانونية في بعض الدول إضافة مواد محرضة على الإنبات لتسريعه، مثل حمض جيبريليك.

3.3.1.20 التجفيف التنوري Kilining

تسمى الحبوب المنبته باسم المولت الأخضر وفيها 43-47% رطوبة. وتجفف في تنور لتعطي مولت قابل للتخزين، رطوبته 2.5% (داكن) أو 4.5% (لاكر Lager).

يحتاج المولت الفاتح تجفيفاً سريعاً بصورة لا يتاح لتفاعل *Maillard* أن يعمل بوضوح. ويتم ذلك في تنور عالي الإنجاز وفي درجة حرارة ترفع من 50 إلى 65°م يسخن الشعير ويتوقف الانبات فوق حرارة 40°م وتنخفض الرطوبة إلى 20%. في حين نجد أن نشاط أنزيمات الهيدروليزات (اندوبيبتيدازات، α-أميلاز) مستمر في الازدياد. وينجز التجفيف النهائي بالدرجة 85-82°م، مما يحدث فقداً للأنزيمات.

أما في عملية إنتاج المولت الداكن فيجفف ببطء شديد بصورة تكون فيها حرارة المواد أعلى مما هي عليه في المولت الفاتح. ورغم أن هذه المعاملة تؤدي إلى تثبيط الإنبات إلا أنه يتبقى فترة تمديد يزداد فيها نشاط أنزيمات الهيدروليازات. حيث تتدرك وبشدة البروتينات والكربوهيدرات إلى طلائع لتفاعل *Maillard*، وأخيراً يجفف المولت بسرعة في الدرجة 100 إلى 105°م، ويعطي تفاعل *Maillard* لوناً قوياً ومواد رائحة قوية.

4.3.1.20 العمليات المستمرة Continuous Processes

طورت عدة أنواع من الإنشاءات لخطوط مستمرة لمراحل النقع والإنبات وأحياناً تضم التجفيف بالتنور، وفيها يتم توفير واضح في الزمن اللازم لإنجاز العمليات السابقة. فالنقع في هذه الحالة يتم انجازه في مرحلة غسيل واحدة على أن يتبعها رش الماء مع النقل المستمر إلى مرحلة الإنبات، وتضبط ظروف العملية بوساطة هواء مضغوط. وفي بعض إنشاءات الخطوط ينقل المولت إلى المراحل المختلفة، بينما في الخطوط الأخرى يبقى في الصندوق نفسه من النقع حتـــى التجفيف بالتنور.

5.3.1.20 المولت الخاص Special Malts

يحضر المولت الخاص لأغراض عديدة. يحصل على المولت المكرمل الداكن بحجزه في الدرجة 60-80°م لتحويل النشا الموجود فيه إلى سكريات ثم بعدها إجراء التحميص في الدرجة 150-180°م حتـــى الحصول على الدرجة المطلوبة من اللون. وهذا النوع من المولت الغنـــي بلونه خال من نشاط أنزيم الديستاز ويتميز بأنه يعطي رغوة جيدة ويستعمل في معظمه من أجل الحصول على جعة معطرة وجعة قوية من نوع bock. أما المولت خفيف الكرملة فيحصل عليه في طريقة مشابهه، ولكنه يعالج بدرجة حرارة منخفضة بعد تحويل النشا إلى سكر وهكذا يحافظ فيه على النشاط الأنزيمي. ويتصف بأن لونه فاتح ويعطي جعة لها قدرة زائدة على تشكيل الرغوة وذات قوام ممتلئ. يحصل على المولت الملون بعملية تحميص للمولت المجفف بالتنور في الدرجة 190-220°م، مع حذف مرحلة تحويل السكريات، ويستعمل لزيادة شدة لون البيرة الداكنة.

4.1.20 تحضير النقيع Wort Preparation

يعثر المولت المطحون الخشن في الماء، وخلال ذلك تقوم أنزيمات المولت بحلمهة النشا والمكونات الأخرى، ثم يصفى الناتج ويحصل على سائل صافي قابل للاختمار يسمى سائل النقيع (wort)، الذي يلتقط نكهة الجعة النموذجية عند غليانه مع حشيشة الدينار.

1.4.1.20 المولت المطحون Ground Malt

يتفتت المولت عبر مروره بعدد من اسطوانات الطحن والغرابيل، حيث تجمع نواتج الطحن مع القشور ومنتجات الطحن الوسطية والدقيق ضمن نسب مئوية مرغوبة. فإذا استعمل دقيق الحبيبات زاد مردود الاستخلاص ولكن تنشأ المشاكل عند ترشيح النقيع. ولذلك يفضل استخدام الطحن الرطب لأن التداول خلال الترشيح أفضل ولإعطائه مردوداً أعلى من القشور السليمة، بالإضافة إلى مردود استخلاص عالٍ ومرغوب. ولإجراء الطحن الرطب تعدّل رطوبة المولت إلى 25-30%، وبعدها يجري الطحن عبر استعمال عدد من الأسطوانات ويعالج ناتج الطحن مباشرة لتحضير النقيع.

وقد طور صنع مكائن خاصة بتحضير النقيع ضمن خطوط مستمرة لضمان تحديد زمن نقع معروف وبالتالي لمنع حبوب المولت من أن تغدو زلقة أو تكتسب قواماً هلامياً عند طول فترة النقع.

2.4.1.20 استخلاص المولت Mashing

يتم في هذه الخطوة تحويل دقيق المولت إلى عجينة بإضافة ماء التخمير في أوعية قابلة للتسخين ومع تحريك محتوياتها حيث يتم تدرك وذوبان جزئي بالأنزيمات الموجودة في المولت.

يضاف لكل 100كغ من المولت 4-5 هكتوليتر (hl) ماء للجعة الخفيفة 3-3.5 و h1 للجعة الغامقة اللون. وتُقسم كمية الماء السابقة إلى جزء رئيسي يستخدم في الحصول على المستخلص الناتج من الهريس وإلى أجزاء عدة تستخدم بعد الاستخلاص لغسيل وجرف ما بقي من المستخلص في القشور. ولا شك أن تتبع أرقام pH ودرجة الحرارة خلال الاستخلاص له أهمية فائقة لتعيين تركيب النقيع، ومن ثم نمط وجودة البيرة. وقد حدد أن النشاط النموذجي المفضل لأميلازات الموجودة في المولت يكون في درجة الحرارة 70-75°م وضمن pH 5.6-5.8، أما بيتا أميلازات المولت فهي بين 60-65°م و pH 5.4-5.6، بينما النشاط المفضل النموذجي لأنزيمات أندوببتيدازات المولت فهي بين 50-60°م وضمن pH 5.0-5.2. ومن هنا فإن مستخلص النقيع ذا pH القريب من 6 لا يهيئ الشروط النموذجية المفضلة لعمل الأنزيمات بدون إجراء تعديل مسبق في pH السابق. يستخدم أسلوبان لضبط الحرارة في غلي المستخلص: استعمال الغليان، أو النقع. ففي طريقة الاستخلاص بالغليان decoction ترفع درجة الحرارة الأولية لكامل الهريس وذلك بأخذ جزء من الهريس وتسخينه إلى درجة الغليان وإعادته إلى كامل الهريس في وعاء الاستخلاص. وعامة تتم الإعادة مرة واحدة أو مرتين أو ثلاثٍ تجارياً. وتستعمل الإعادة لثلاث مرات في الحصول على الجعة الداكنة، والإعادة لمرتين في الحصول على البيرة الخفيفة، والإعادة لمرة واحدة لأنواع البيرة كافة. وسوف نصف فيما يلي وباختصار طريقة الإعادة لثلاث مرات: يمزج المولت المجروش في وعاء الهرس بالماء بدرجة 37°م، ويُسحب الجزء الأول، ويسخن للغليان ويعاد إلى وعاء الهرس. وفي هذه الطريقة ترتفع درجة حرارة كامل الهرس إلى 52°م. وإعادة هذا الأسلوب مرة ثانية وثالثة يؤدي إلى رفع درجة حرارة كامل الهريس إلى 75°م. وتنتهي عملية الاستخلاص عندما تصل درجة حرارة الهريس إلى 74-78°م.

وعندما توجد حالة يكون فيها المولت القابل للذوبان قليلاً، حيث لم يتم تمزق الأغشية التـــي تحوي النشا، فإن التدرك بالانزيمات ومردود الاستخلاص يتحسن بالتوقف لفترة في الحرارة 47-50°م لإتاحة الفرصة لعمل الأنزيمات. وهذا يؤدي إلى تأخر تعطيل الأنزيمات. ونجد في الطرف المقابل عند الرغبة في الحصول على جعة قليلة الكحول يتم سحب مستخلص المولت وهو في الدرجة 37°م إلى الماء الغالي مما يؤدي إلى رفع حرارته إلى 70°م وإلى تعطيل شديد للأنزيمات.

أما في طريقة الهريس المنقوع، المستعملة بكثرة في انكلترا للحصول على الجعة قمية التخمر، فلا يتم الوصول إلى درجة الحرارة النهائية في استخلاص الهريس بصورة تدريجية وإنما عبر حقن البخار أو إضافة الماء الحار، إلا أن البرنامج الحراري يمكن

أن يتنوع كما في طريقة الاستخلاص بالغليان decoction.

3.4.1.20 الترشيح Lautering

يتم فصل النقيع عن البقايا غير الذائبة للحبوب بطريقة تقليدية في وعاء الترشيح، وهو وعاء مثقب ليس له قعر، حيث تشكل القشور والرواسب الأخرى طبقة سمكها تقريباً 35سم في أسفل وعاء الترشيح وتعمل كمرشح يمر خلالها المستخلص أو النقيع. يضخ ثانية السائل العكر الخارج من المرشح (ويسمى النقيع العكر) وتركيز مستخلصه 16-20% إلى وعاء الترشيح. وللحصول على مزيد من النقيع تغسل الحبوب 3-4 مرات بالماء.

تستعمل المعامل الحديثة الآن لأجراء الترشيح معدات خاصة، يتم فيها ترشح المستخلص بطريقة مستمرة أو متقطعة. يستخدم المتبقي من عملية الترشيح علفاً للحيوانات.

4.4.1.20 غلي النقيع مع حشيشة الدينار Wort Boiling and Hopping

يتم غلي النقيع وحشيشة الدينار أو منتجاتها في قِدْر التخمير (قدر الحشيشة) الذي يجمع منه النقيع الأولي والنقيع التالي من خطوة الترشيح، تعدّل كمية حشيشة الدينار المضافة حسب نوع ودرجة جودة البيرة المرغوبة، وإن كمية من مخاريط الحشيشة في الهكتوليتر هي للبيرة المعتقة الخفيفة Lager 130-150 غ، ولنوع البيرة Dortmund 180-220غ، ولبيرة بلسنر Pilsener 400-250غ ولبيرة ميونيخ الداكنة 130-170غ، ولبيرة المولت molt beer وبوك bock 50-90غ. حيث أن العامل الهام هو محتوى المادة المرة في حشيشة الدينار المختارة. إن الاستفادة من المادة المرة (حموض ألفا) هي 30-35% فقط.

يؤدي الغليان لمدة 70-120 دقيقة إلى تركيز النقيع، وتخثير البروتين (الذي يسمى كسر التشكل)، وإذابة مكونات حشيشة الدينار وتحويلها إلى مكونات مرة على شكل الأيزو، بالإضافة إلى تعطيل الأنزيمات. وأخيراً يبرد النقيع الساخن ويرشح ويدفع الهواء فيه وتضاف الخميرة.

يستبدل في المعامل الحديثة القدر التقليدي لعمل النقيع بقدر الدوامة المتصل بقطعة للطبخ خارجية. وفي هذه الطريقة يُحصل على نوعية أفضل من الجعة بالإضافة إلى قصر زمن الغليان، ويتم فصل النقيع عن حشيشة الدينار المغسولة في القِدْر نفسه.

تعطي الطريقة التـــي يستعمل فيها الغليان بالضغط (غليان النقيع إلى درجة حرارة عالية حتـــى 150°م) جعة ذات مذاق مطبوخ غير سار.

5.4.1.20 العمليات المستمرة Continuous Processes

تبذل الجهود لتقديم خطوط عمليات تصنيع مستمرة يدخل فيها مبادلات حرارية حرصاً على توفير الطاقة وجعل خط الإنتاج صديق للبيئة من جهة استرجاع الطاقة من البخار الخارج من الخط.

تتم معالجة النقيع، أي إزالة العوالق المتشكلة خلال الغليان (وهي معقدات بروتين بولي فينول، قارن 8.5.2.1.18) في قدور دوامة (ويحتمل أن تجمع مع تجفيف النقيع) أو في أجهزة تنبيذ مستمرة. وبعد التبريد إلى درجة حرارة استرجاع الخميرة (8-6°م) يفصل الراسب المتكون بالترشيح أو بالطرد المركزي.

5.1.20 الاختمار Fermentation

1.5.1.20 الاختمار القاعي Bottom Fermentation

يشمل الاختمار القاعي خطوة أولية وأخرى ثانوية. ففي الخطوة الأولى يُضخ النقيع البارد، الذي تركيزه حوالي 6.5-18%

من الكتلة الجافة المستخلصة من المولت (نقيع أساسي)، إلى خزانات الاختمار، الموجودة ضمن أقبية الاختمار المبردة إلى 5-6°م. وهذه الخزانات مصنوعة من اسمنت مغطى بطبقة من البلاستيك، ثم بطبقة أناميل من الفولاذ الذي لا يصدأ أو الألومنيوم أو فولاذ V_2A. يُلقح النقيع بالخميرة على هيئة روبة سميكة من *Saccharomyces Carlsbergensis* وبمعدل 0.5-1.0 l/hl، ويستمر الاختمار في الدرجة 8-14°م حتـــى يتم تحويل 90% من الخلاصة القابلة للاختمار. وينجز الاختمار الأولي في 7-8 أيام، وفيها يتم تفتت الخميرة، أي تتندف وتستقر في القاع. بعدها تنقل الجعة إلى خزانات كبيرة ونظيفة. وينتج خلال الاختمار 4% ايثانول إذا كان مستخلص النقيع تركيزه 12%.

توضع الجعة "الخضراء" في خزانات لمدة 1-2 شهر بدرجة حرارة 0-1°م حتـــى يتم عليها الاختمار الثانـــي. ويحصل على الجعة الرائقة برسوب الخميرة وفصل معقدات البروتين – فينول (قارن 8.5.2.1.18). تتكاثر الخميرة بمعدل 4-5 مرات كميتها الأصلية وتحصد بعد الاختمار. وتستعمل عدة مرات حتـــى تتلوث بيولوجياً وتفقد قدرتها على الاختمار.

2.5.1.20 الاختمار القمي Top Fermentation

يستمر الاختمار الأولي في خزانات التخمير بدرجة حرارة أعلى (18-24°م) من الاختمار القاعي، ويحتاج إلى مدة كلية 3 أيام. تبنـــي الخميرة على قمة الخزان طبقة غطاء صلبة. وتزال بأجزاء متميزة (كتلة حشيشة الدينار، كتلة الخميرة، الكتلة الأخيرة). أما الاختمار الثانـــي في هذا الاختمار القمي فيتم ببطء شديد ويمكن أن يستمر إما في الخزانات وإما في القوارير. فمعظم من يستخدم الاختمار القمي هو انجلتره وبلجيكا، ويستخدم في ألمانيا في إنتاج أنواع جعة Kolsch، Altbier، Weiss، وهي نوع خفيف لاذع مصنوع من القمح.

3.5.1.20 العمليات المستمرة، الطرق السريعة Continuous Processes, Rapid Methods

هناك عدة طرق تصنيع مستمرة تقدم تخمراً سريعاً، وتستفيد من الخمائر المحبة للحرارة، ودرجة حرارة الاختمار العالية بالإضافة إلى التهوية الشديدة للنقيع.

6.1.20 التعبئة Bottling

تُرشح الجعة بعد التعتيق عبر وسادة قطنية وبعض السيليكات، بعد أن يتم على الغالب تنقيتها مسبقاً عبر وسادة تربة كسيل جور أو بالطرد المركزي. وبعد ذلك وعبر مساعدة جهاز تعبئة البراميل تُملأ وهي خالية من الرغاوي إلى براميل قابلة للنقل أو صهاريج معدنية ويمكن استعمال براميل خشب البلوط أو براميل حديد مغطى بطبقة خاصة أو براميل المنيوم أو فولاذ V_2A. يستمر في التعبئة من خزانات التعبئة في طريقة مؤتمته بالكامل. ويمكن استعمال علب مطلية بالقصدير أو المنيوم.

تعطي بسترة البيرة ثباتاً بيولوجياً للجعة للتصدير إلى الخارج. ولتجنب حدوث العكر الراجع إلى ترسب البروتين والمؤدي إلى تغير في النكهة تسخن الجعة إلى 60-70° في حمام مائي أو بالبخار. وغالباً ما تبستر الجعة بالدرجة 62°م لمدة 20 دقيقة. ولإتمام التعبئة بالتعقيم تسخن الجعة إلى 70°م لمدة 30 ثانية أو يتم إمرارها عبر مرشحات ميكروئية (حجوم ثقوبها أقل من حجم البكتريا) وتسكب مباشرة إلى قوارير أو علب معقمة.

يجب تجنب التغيرات الحرارية خلال التخزين والنقل إذا أريد المحافظة على جودة الجعة.

7.1.20 التركيب Composition

1.7.1.20 الأيثانول Ethanol

تبلغ كمية الإيثانول، التـــي لها تأثير هام جداً في الرائحة، 1.0-1.5% وزناً في الجعة الغنية بالخلاصات وقليلة التخمر،

1.5-2.0% في الجعة الضعيفة، والخفيفة 3.5-4.5% للجعة الكاملة، و 4.8-5.5% للجعة القوية. وتحوي كحولات عليا مثل 2-ميتيل بوتانول، 3-ميتيل بوتانول، ميتيل بروبانول و2-فينيل ايثانول، ولكن بكميات صغيرة جداً.

2.7.1.20 المستخلص أو الخلاصة Extract

تختلف كمية المكونات اللاكحولية للجعة ضمن مجال واسع من 2-3% للجعة السادة و8-10% للجعة القوية. وهذه المكونات هي المواد الجامدة في الجعة و80% منها كربوهيدرات ومعظمها ديكسترينات. يمكن حساب محتوى الجوامد في النقيع الأصلي قبل الاختمار من كمية الجوامد (E وزن %) وكمية الكحول (A وزن %) في الجعة الناتجة. وتعتمد الحسابات على معادلة الاختمار: وهي أن جزيئين بالوزن من السكر يعادل وزن جزء واحد كحول. ولذا تُحسب كمية الجوامد الموجودة في النقيع، وهي تمثل عادة قياساً لمدى استخدام المولت، إذا رمزنا لها بالحرفين (St) وتعنـــي "Stemwort" في المعادلة الآتية:

$$St = \frac{100(E + 2.0665\ A)}{100 + 1.0665\ A} \qquad (5.20)$$

وكمثال إذا كان كمية الجوامد (E) في الجعة 3% (w/v) وكمية الكحول (A) 5.0% (v/v) فإن كمية الجوامد في النقيع قبل الاختمار 12.6% (w/v). أن محتوى النقيع الجذعي (Stemwort) في ألمانيا هو 2-5.5% للجعة السادة، 7-8% للجعة الَجروع (الجاهزة للسكب)، 11-14% للجعة الكاملة وفوق 16% للجعة القوية.

3.7.1.20 الحموض Acids

يُعدُّ ثنائي أكسيد الكربون وإلى حد كبير أنه المسؤول عن الصفة المنعشة وثباتية الجعة، حيث يوجد بتركيز 0.36-0.44% في الجعة قاعية الاختمار، وفي جعة فيس Weiss تصل كميته إلى 0.6-0.7%، وإذا بلغت كميته أقل من 0.2% يعطي جعة مسطحة (تفهة) وكامدة. تحوي الجعة كميات صغيرة من حمض لاكتيك والخل، فورميك، سكسينيك، إضافة إلى حمضي 9,10,13- و9,12,13-ثلاثي هيدروكسي أوكتا ديكينويك. وفي الحقيقة وجد 9.9 ± 2.1 ملغ/ل في خمسة أنواع من الجعة مع حمض 9(S)،12(S)،13(S)-ثلاثي هيدروكسي-10(E)-أوكتاديكينويك، الذي يعد المكون الرئيسي حيث يمثل 50-55% من كمية 16 متصاوغاً فراغياً. يبلغ رقم pH للجعة بين 4.7 (الداكنة، القوية) و4.1 (جعة فيس).

4.7.1.20 مركبات النتروجين Nitrogen Compounds

يصل تركيز مركبات النتروجين في الجعة إلى 0.15-0.75%، وتنشأ في الأصل من البروتينات الموجودة في المواد الأولية وفي الخميرة، وهذه في الأساس بروتينات مع نواتج تدرك بروتين عالية الوزن الجزيئي؛ وكلاهما مسؤولان عن العكارة التـــي تحدث في الجعة أثناء التخزين البارد. وإن الحموض الأمينيه الحرة في المولت توجد أيضاً في البيرة، ويبدو أن حمض غلوتاميك يساهم في مذاق الجعة، وقد ثبت وجود أمينات متطايرة.

5.7.1.20 الكربوهيدرات Carbohydrates

يبلغ محتوى الكربوهيدرات في الجعة تقريباً 3-5%، وقد تزيد عن ذلك بصورة معتدة في بعض أنواع الجعة القوية أو في جعة المولت. يوجد بنتوزانات بالإضافة إلى الدكسترينات وأحادي – وعديد سكريد (مالتوتريوز، مالتوز... الخ). يوجد الغلسيرول عادة بمعدل 0.2-0.3% في الجعة.

6.7.1.20 المعادن Minerals

تصل نسبة المعادن في الجعة إلى 0.3-0.4% وتتكون بمعظمها من البوتاسيوم والفوسفات. كما يوجد الكالسيوم،

مغنـــزيوم، الحديد، الكلوريد، الكبريتات، والسيليكات.

7.7.1.20 الفيتامينات Vitamins

توجد فيتامينات مجموعة B (فيتامين B_1، B_2، حمض نيكوتين، بيرودوكسين، حمض بانتوثينيك) في مختلف أنواع الجعة، وبكميات يعتد بها.

8.7.1.20 مكونات الرائحة Aroma Substances

يعطي الجدول 6.20 مكونات الرائحة في جعة Pilsener. ويمكن إعادة تكوين هذه الرائحة بمزج هذه المركبات المنحلة في الماء وتعديل pH إلى 4.3 وبإضافة حمض الكربونيك. وهذا يؤكد على حقيقة أن المركبات الرئيسية في رائحة هذه الجعة يمكن تمييزها تحليلياً. يأتـــي (R)-لينالول وأثيل-4-ميتيل بنتانوات من حشيشة الدينار وتنتقل إلى الجعة عندما يُغلى النقيع.

الجدول 6.20: مواد الرائحة في جعة بلسينير.

المركب	التركيز مغ/ل	قيمة الرائحة[a]
Ethanol	4080	1639
(E)-β-Damascenone	0.0023	575
(R)-Linalool	0.045	321
Acetaldehyde	5.1	204
Ethyl butanoate	0.198	198
Ethyl-2-methylpropanoate	0.0032	160
Ethyl-4-methylpentanoate	0.00028	93
Dimethylsulfide	0.059	59
3-Methylbutanol	49.6	50
2-Methylbutanol	14.4	45
Ethylhexanoate	0.205	41
4-Hydroxy-2(or 5)-ethyl-5(or 2)-methyl-3(2H)-furanone	0.019	17
2-Phenylethanol	15.1	15
4-Hydroxy-2,5-dimethyl-3(2H)-furanone	0.312	13
Diethoxyethane	0.050	10
3-Methylbutanal	0.004	10
3-Methyl-2-buten-1-thiol	0.00001	8
3-(Methylthio)propanol	0.991	4
3-Hydroxy-4,5-dimethyl-2(5H)-furanone	0.001	3
Butyric acid	1.8	2
Ethyloctanoate	0.160	2
3-Methylbutyric acid	0.855	1
4-Vinyl-2-methoxyphenol	0.137	1

[a] قيمة الرائحة هي حاصل قسمة التركيز إلى قيمة العتبة للرائحة الأنفية للمادة في الماء.

إن المواد الفعالة في الطعم والمواد الفعّالة في إعطاء الرائحة تحدد نوع البيرة. وينتج المذاق المر لجعة pilsener من الكميات العالية نسبياً من ايزوهومولونس وهومولين (ومن ضمنها نواتج الأكسدة)، بينما تعطي كميات أكبر من فورانيول نكهة الكراميل الموجودة في الجعة الداكنة اللون.

ونجد في الجعة خالية الكحول أن تراكيز مركبات النكهة الهامة تنخفض كما تدل عليها الأرقام في الجدول 7.20.

9.7.1.20 بانيات الرغوى Foam Builders

ترجع خواص تكوين الرّغاوى في الجعة إلى البروتينات، وعديد السكريد ولمكونات الطعم المر. وتقوم β-غلوكانات بتثبيت استقرار الروغاوى من خلال قدرتها على زيادة اللزوجة. ويفيد إضافة عديد السكريد شبه المصنعة مثل بروبلين غلايكول ألجينات (40 g/hl) إلى إعطاء الجعة رغاوى شديدة الثبات على الرغم من أن هذه الإضافة غير مفضلة.

ومن المركبات التـــي تخفف من ثبات الرغاوى ليزوفوسفاتيديل كولين (LPC) الذي يوجد في الحبوب كمركبات اشتمالية للأميلوز (شحوم النشا، قارن 2.15.5). تنظم إدارة درجة الحرارة أثناء الهرس تركيز LPC لأنها تحدد نسبة فعالية α اميلوز التـــي تساهم بتحرير LPC من الأميلوز إلى فوسفوليباز الذي يحفز تدرك LPC.

الجدول 7.20: مواد الرائحة في جعة معتقة والجعة الخالية من الكحول

المركب	جعة معتقة (ملغ/ل)	جعة خالية الكحول (ملغ/ل)
3-Methylbutanol	49.6	6.7
2-Phenylethanol	17.5	2.3
Ethyl hexanoate	0.15	0.01
Ethyl butanoate	0.06	0.01
4-Hydroxy-2,5-dimethyl-3(2H)-furanone (HD3F)	0.35	0.19
4-Vinylguaiacol	0.52	0.13

8.1.20 أنواع الجعة أو البيرة Kinds of Beer

يوجد تمييز واضح بين الجعة الناشئة من الاختمار القاعي وتلك الناتجة من الاختمار القمي.

1.8.1.20 جعة الاختمار القمي Top Fermented Beers

من أنواع الجعة الألمانية المنتجة بالاختمار القمي نذكر: جعة برلين weiss، التـــي تصنع من نقيع فيه مواد صلبة 7-8% آتية من مولت الشعير والقمح وملقحة عند الاختمار بالخميرة وبكتريا حمض لاكتيك، أما جعة weiss في بافاريا فتصنع من مولت شعير مدخن قليلاً مع القليل أيضاً من مولت القمح والمخمرة فقط بالخميرة. في حين نجد أن جعة Graetzer مصنوعة من مولت قمح ذي النكهة الدخانية وهو الذي يقدر فيه تركيز النقيع الجذعي 7-8%. وتوجد أنواع من الجعة نذكر منها: جعة المولت (جعة الكراميل)، وهي داكنة، حلوة، ولها نكهة حشيشة الدينار ولكن خفيفة، والجعة المرة مثل تلك الجعة التـــي تصنع في كولون أو ديسلدرف (Altbier) ومنكهة بقوة بحشيشة الدينار، وجعة مخمرة قميا وسادة (Frischbier أو Jungbier) ولها تركيز نقيع جذعي خفيف وغالباً ما تحلى اصطناعياً، ويوجد Braunschweig's mumme، وهي غير مخمرة، وليست سوى مستخلص مولت غير منكه بحشيشة الدينار، فهي ليست بالجعة الحقيقة ولا تشبه المشروبات القريبة من الجعة. تحوي الجعة الانجليزية نقيعاً جذعياً يصل تركيزه إلى 11-13%. أما جعة stout فهي شديدة الدكانه وغنية بالكحول ومصنوعة من نقيع مغلي ومركز (حتـــى 25% نقيع جذعي، كمية الكحول > 6.5%). وتعرف النوعيات المعتدلة والأخف من جعة stout باسم جعة البَرْتَر (ضرب من الجعة الثقيلة الداكنة).

أما جعة الأيل (المِزر) الباهتة فهي جعة خفيفة اللون منكهة بقوة بحشيشة الدينار، والنوع المعتدل منها منكهه باعتدال بحشيشة الدينار وداكنة اللون. ويعطي إدخال عطور جذور الجنـــزبيل في هذه الجعة أيل بنكهه بالجنـــزبيل.

تسمى الجعة الناتجة بالاختمار القمي في بلجيكا، التـــي تخزن لفترة طويلة، باسم Lambic وFaro.

2.8.1.20 الجعة الناتجة بالاختمار القاعي Bottom Fermented Beers

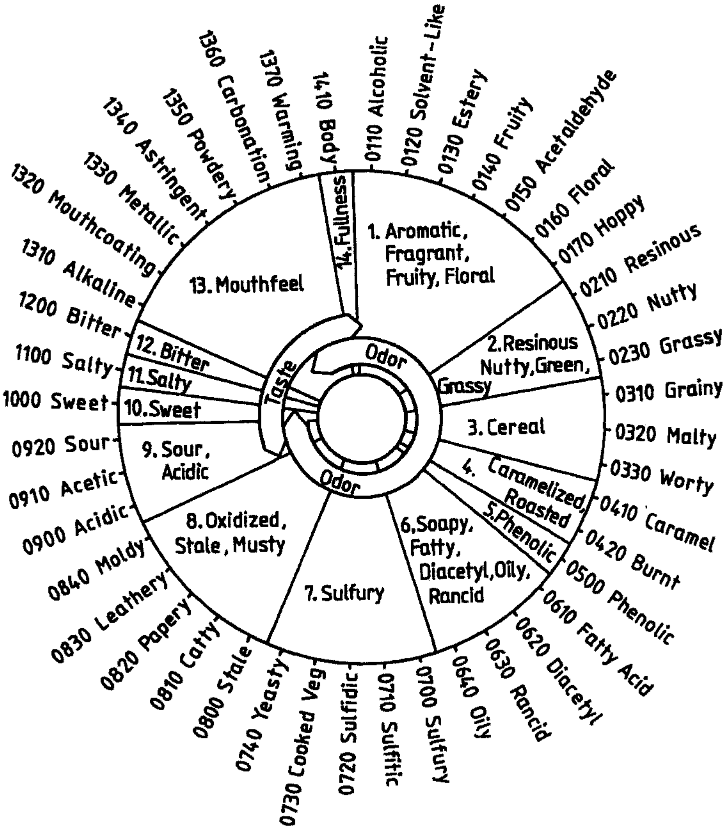
تتصف أنواع الجعة هذه بأن لها عمراً تخزينياً وثباتاً يعتد به ويمكن أنتاجها كجعة فاتحة اللون أو ملونة باعتدال أو داكنة اللون.

وإن جعة Pilsener تمثلها، فهي جعة فاتحة اللون، ومنكهه بحشيشة الدينار، وتحوي 11.8-12.7% نقيعاً جذعياً. وعلى العكس من هذه الجعة نجد أن نوع Dortmunder مصنوعاً من نقيع أكثر تركيزاً أو مختمراً لفترة أطول وبالتالي فيه كحول

أكثر. أما جعة Lager (لاكر لشمالي ألمانيا) فهي مشابه دورت موندر في كونها منكهة بحشيشة الدينار، ولكنها تشبه في محتواها من النقيع الجذعي لجعة Pilsener. هذا وأن جعة ميونيخ داكنة اللون، ومنكهه قليلاً بحشيشة الدينار، وتحوي 2.0-%0.5 مولت ملون وغالباً ما تحوي أيضاً كراميل المولت. وهذه الجعة طعمها حلو، ولها نكهة مولت عطرية نموذجية، وهي مخمرة عند محتوى نقيع جذعي 11-14%. وتخصص الجعة ذات الاستخلاص العالي للتصدير. إن البيرة التقليدية الداكنة والبيرة الخاصة المنتجة حديثاً هي بيرة bock (Aminator, Salvator). إلا أنها كلها جعة قوية تحوي على أكثر من 16% نقيع جذعي. وجعة Nurnberg وKulmbacher أشد لوناً وأكثر تركيزاً بخلاصة المولت ولذا فهي أكثر دكانة من بيرة ميونيخ. أما المثال عن الجعة المعتدلة بلونها فهي جعة Maerzen (متوسط النقيع الجذعي 13.8%)، وتنتج من مولت ميونيخ التـــي حذف منها استعمال المولت الملون.

3.8.1.20 جعة الحمية Diet Beers

تعرض جعة الحمية إلى درجة عالية من الاختمار ولا تحوي تقريباً على كربوهيدرات، التـــي هي مثار اهتمام الحمية للسكريين. وتنتج هذه الجعة بعملية اختمار خاصة وتحوي كمية كحول عالية نسبياً، ولكن لاحقاً يعدّل مستوى الكحول إلى المستوى النموذجي للجعة العادية.



الشكل 3.20: المصطلحات لوصف الرائحة والمذاق في الجعة.

4.8.1.20 الجعة الخالية من الكحول Alcohol-Free Beers

عند إنتاج الجعة الخالية من الكحول يزال الكحول بمعظمة من الجعة العادية، سواء أكانت قاعية أم قمية الاختمار، خفيفة

أو داكنة، إلى ما يعادل 0.5 ≤ بالحجم باستعمال التناضح العكوس (قارن 3.10.2.18) أو التقطير تحت التفريغ بالدرجة 40°م، وفي الفقرة 8.7.1.20 تأثير ما سبق على الرائحة.

5.8.1.20 جعة التصدير Export Beers

تختلف أنواع الجعة المصدرة بشدة، ومعظمها يبستر، كما تعالج بإضافة عوامل تندف وامتزاز (تانين، بنتونايت) أو يضاف إليها أنزيمات محللة للبروتين لإزالة معظم البروتينات، حيث تقوم هذه الأنزيمات المضافة بشطر البروتينات الكبيرة إلى نواتج ذوابة. والجعة الناتجة تخلو من العكر والتغييم (جعة صامدة للبرودة) حتـــى لو نقلت لمسافة طويلة وخزنت مبردة.

9.1.20 نكهة الجعة وعيوبها Beer Flavor and Beer Defects

يمكن وصف مرتسم المذاق والرائحة لجعة، متضمناً احتمال وجود عيب في الرائحة، بمساعدة 44 مصطلحاً مجموعة في 14 مصطلحاً عاماً، كما هو مبين في الشكل 3.20. وإذا وضعنا جانباً التنوع الكبير في مصطلحات علامات الرائحة، فإن المصطلحات مر، مالح، معدنـــي، قلوي تستعمل فقط مع المذاق وإن المصطلحات حامض، حلو، ممتلئ... الخ على المذاق وكذلك على الرائحة.

الجدول 8.20: الخصائص الرئيسية للرائحة والمذاق في مختلف أنواع الجعة

مجموعة النكهة	الشدة[a]					
	Munich	Pilsner	Pale ale	US lager	Stout[b]	Lambic
المرارة	6-3	10-6	8-5	4-2	10-6	6-3
نكهة كحولية	4-2	4-3	4-3	5-3	5-3	6-3
الكربنة	4-3	4-3	3-1	4	4-3	5-3
صفة حشيشة الدينار	6-2	10-6	8-5	4-0.5	10-6	6-3
نكهة الكراميل	8-4	2-0.5	5-3	1-0.5	100-6	3-1
نكهة فاكهة استرية	2-1	1.5-1	2-1	3-2	3-2	5-3
حلاوة	3-2	2-1	2-1	3-2	2-1	2-1
حموضة	2-1	2-1	2-1	2-1	3-2	20-3
تشبه الملفوف	2-1	1-3	0.8-0.2	1-3	0.8-0.2	10-1

[a] قيم شبه كمية تعتمد على أساس قيم الرائحة.

[b] جعة انجليزية مخمرة قوية، محتواها من النقيع الجذعي حتـــى 25%.

تَصِفُ تسعة من المصطلحات في الشكل 3.20 معظم خصائص المذاق والرائحة الهامة للجعة الجيدة (الجدول 8.20). وهذه المصطلحات مناسبة للتفريق بين النماذج المختلفة للجعة (الجدول 8.20).

تشكل الرغوة صفةً هامة من صفات المذاق في الجعة. ولذلك يميز بين حجم الرغوة (الناتج من وجود ثانـــي أكسيد الكربون)، كثافة الرغوة، وبخاصة ثبات الرغوة (أسبابه، منتجات تدرك البروتينات، المركبات المرة في حشيشة الدينار، بنتوزانات). تعمل الحموض الدهنية القصيرة الموجودة في الجعة كعامل مزيل للرغوة.

تقلل العيوب الموجودة في الجعة من الرائحة والمذاق التـــي يسببها الإنتاج والتخزين غير الملائمين. وكمثال عن عيوب المذاق ما ينتج من مذاق خشن، قاس، مر، ناتج من أكسدة بولي فينولات وبعض مركبات حشيشة الدينار. ويعطي وجود كمية قليلة من ثانـــي أكسيد الكربون مذاقاً تفهاً. ويعطي وجود داي أستيل واثينال في تراكيز أعلى من 0.13 ملغ/ل و25 ملغ/ل عيوباً في مذاق الجعة. وهذا ما يسببه التسارع في عملية الاختمار الناشئ من الإسراف في تحريك النقيع مما يؤدي

إلى رفع محتوى داي أسيتيل والكحولات العليا في الجعة وخفض محتوى الاسترات والحموض. وعلى وجه العموم فإن الرائحة تتأثر سلباً، وإن تركيز الايثانال يمكن أن يزداد مع ارتفاع درجة الاختمار ومع زيادة تركيز الخميرة.

إن البيرة حساسة جداً للضوء والأكسدة. ويعود تشكل المذاق الخفيف إلى تكوين 3-ميتيل-2-بوتن-1-ثيول (قارن الجدول 5.5). وهذه المادة تغدو غير مسرة ويمكن ملاحظتها عندما تصبح تراكيزها أعلى من 0.3 µg/l. إلا أنها من مركبات الرائحة المميزة عندما تكون أقل من التركيز السابق. يسبب عيوب الرائحة الموجود ضمن الرقم 8 في الشكل 3.20. فوق الأكسدة الأنزيمية للشحوم الموجودة في النقيع والتفاعلات الثانوية اللاأنزيمية خلال غليان النقيع.

تتشكل نكهة حلوة غير مرغوبة خلال تخزين البيرة سببها زيادة مركبات 3-ميتيل-بوتانال، وميثيونال، وفينيل أسيت ألدهيد، واتيل ميتيل بربيونات، وأثيل 2-ميتيل بوتانوات. وينصح بإضافة حمض اسكوربيك أو غلوكوز أوكسيداز/كاتالاز (قارن 1.1.2.7.2) للتغلب على عيوب اللون والنكهة الآتية من الأكسدة. ولذلك فإن التعبئة في وجود أكسجين منخفض له أهمية عظيمة. يجب أن لا تحوي عبوة الجعة إلا على أقل من 1 ملغ O_2/ل.

يمكن ربط مركبات الكربونيل غير المرغوبة، التي يمكن أن تعطي نكهة غير سارة في الجعة المخزونة، بالسلفيت الآتية من استقلاب الخميرة. حيث تقوم الخميرة بإرجاع الكبريتات الموجودة في النقيع إلى كبريتيت وسلفيد، الذي يستهلك فيما بعد في الاصطناع الحيوي للحموض الأمينية الكبريتية. إذا توقف نمو الخميرة تزال السلفيت الزائدة مع زيادة ثبات الجعة لعمليات الأكسدة.

يعطي مركب رائحة قوية جداً هو 3-ميتيل-3-ميركابتوبوتيل فورمات (قارن 5.2.3.5) رائحة غير مسرة تسمى "catty" (0810 في الشكل 3.20). يزداد تركيز فينيل أسيت ألدهيد عند تخزين الجعة إلى درجة يصبح فيها ملحوظاً في النكهة.

عند تخزين الجعة تغدو مغيمة وتعطي راسباً. وتشكل البروتينات والببتيدات المتعددة 40-75% من الجوامد المسببة للعكر، ثم تغدو غير ذوابة لتشكل روابط ثنائية الكبريت داخل الجزيء، وتشكل معقدات مع عديدات الفينول، أو لتفاعلها مع أيونات المعادن الثقيلة Sn)، Fe، (Cu. ومن المكونات الأخرى للرواسب الكربوهيدرات (2-25%)، ومعظمها α وβ-غلوكانات. للوقوف على الإجراءات المتخذة لمنع العكر ارجع إلى 5.8.1.20. قد تسبب أحياء دقيقة غير مرغوبة، مثل بكتريا حمض اللبن المحبة للحرارة، بكتريا حمض الخل (*Acetobacter, Gluconobacter*) والخمائر، اضطراباً وعيوباً في مختلف خطوات عمليات التصنيع (الهرس، الاختمار، والمنتج النهائي).

2.20 النبيذ Wine

1.2.20 مقدمة Foreword

النبيذ شراب يحصل عليه بالاختمار الكحولي الكامل أو الجزئي للعنب الطازج المهروس أو من عصير العنب (النبيذ الفطير). وقد أينعت زراعة الكرمة الخشبية في منطقة البحر المتوسط منذ الأزمنة القديمة، وحتى الآن لا تزال ايطاليا، فرنسا، أسبانيا من ضمن الدول الأولى في إنتاج النبيذ في العالم. وتعد الولايات المتحدة الأمريكية والأرجنتين، شيلي، ألمانيا، وأفريقيا الجنوبية من المنتجين الرئيسين. يُعطي الجدول 9.20 بيانات عن إنتاج النبيذ واستهلاكه في بعض الدول. ويوجد في الشكل 4.20 مخطط شامل على خطوات العملية التصنيعية في إنتاج النبيذ.

الجدول 9.20: إنتاج العالم من النبيذ 1999 و2006 (1000 طن)، المساحة المزروعة بالعنب (1993) مع استهلاك النبيذ (ليتر/فرد)

القارة	الإنتاج 1999	الإنتاج 2006	المساحة المزروعة بالعنب (1993)			
العالم	27,944	27,772	82.81			
أفريقيا	1005	1174	3.47			
أمريكا الشمالية والوسطى	2217	2282	7.93			
أمريكا الجنوبية	2077	3046				
آسيا	1250	1908	13.85			
أوروبا	20,593	17,850	56.86			
أوقيانوسيا	802	1512	0.7			
الدولة	**الإنتاج**		**المساحة المزروعة بالعنب (1993)**	**الاستهلاك**		
	1999	2006		1971	1993	1997
فرنسا	5806	5249	9.42	107	64	54
ايطاليا	6265	4712	9.81	111	61	60
اسبانيا	3298	3644	13.7	60	39	38
الولايات المتحدة الأمريكية	1045	2232	3.25	5	6	–
أرجنتين	1255	1540	2.05	85	48	–
ألمانيا	1229	891	1.06	18	23	23
جنوب أفريقيا	878	1013	–	–	–	–
استراليا	679	1410	0.63	–	–	–
برتغال	742		3.7	91	55	53
رومانيا	650		2.51	23	55	–
الصين		1400				
تشيلي		977				
Σ (%)[a]	82					

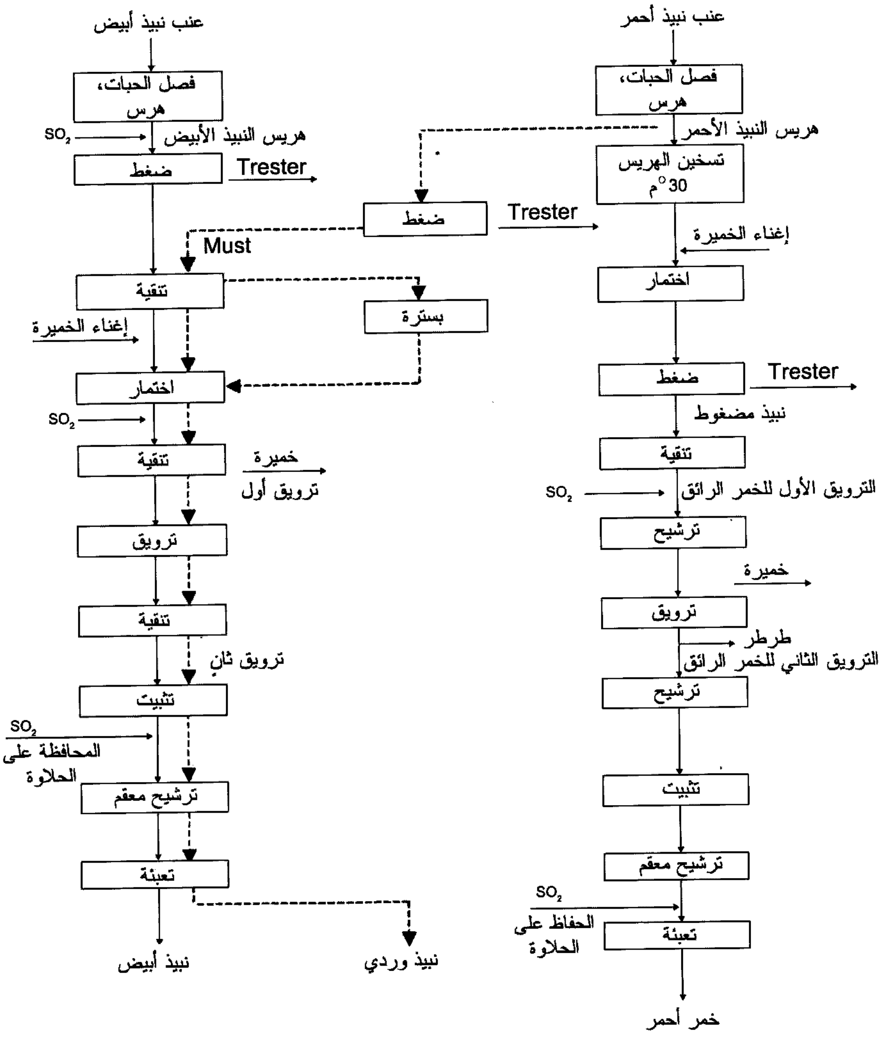
[a] إنتاج العالم = 100%.

2.2.20 طرز العنب Grape Cultivars

يعد العنب *vitis vinifera* من أكثر الأنواع أهمية بين الأنواع المزروعة، ويعرف بـــ *L.ssp. vinifera* بأشكاله المتعددة أكثر من 8000 طراز. يختلف لون وحجم وشكل العنب: هناك العناقيد المستديرة، والمتطاولة والعناقيد الكبيرة أو الصغيرة. والعنب إما أن يكون عنب للنبيذ الأبيض والأحمر، أو عنب مائدة، ويمكن أن يُزرع في البيوت المحمية في بعض الدول الشمالية. تختلف الطرز بمحتواها من السكر والرائحة. يعطي الجدول 10.20 معلومات حول طرز العنب الرئيسية في ألمانيا مع بعض خصائصها. يبين الجدول 11.20 مدى مساهمة الطرز الرئيسية للعنب في مساحة الأراضي المزروعة بالكرمة. كما يُعطي الجدول 12.20 بيانات على طرز العنب في بعض الدول. جرى تصالب بين العنب الأوروبـــي (*V.vinifera*) مع العنب الأمريكي (*V.labrusca*) لإنتاج أشكال مقاومة للآفات (هجن، ممنتج مباشر)، ولتعطي نباتات تمتلك صفة مقاومة الآفات والجودة لإنتاج نبيذ فطير، ولا تزال هذه الهجائن تحتاج إلى الكثير من الصفات المرغوبة. ويعد النبيذ عادياً لقلة الصفات المميزة أو لوجود نكهة ناتئة أكثر من الاب النباتـــي. وفيما يلي طرز العنب التـــي تعطي جودة عالية من النبيذ الأبيض:

- *Riesling* – موطنه ألمانيا وهو طراز قاسي ينمو في مناطق Pfalz وعلى طول أنهار Mosel – Rhine – وNahe.
- *Traminer* – يزرع بكثر في Alsace، Baden وPfalz في النمسا.

- *Rulaender* – يزرع في اقليمي Alsace وBurgundy وفي منطقة Kaiser Stuhl، ويوجد في هنغاريا.
- *Kerner* – وهو طراز ينضج باكراً وبهذا يقترب إلى التوازن مع طراز Riesling.
- *Semillon Blonc* – يعطي هذا الطرز مع طراز Sauvignon وبعض الأحيان مع Muscatel نبيذ منطقة بوردو.
- *Sauvignon* – يستعمل مع Sauternes، ويصنع ليعطي نبيذه الخاص به كما في منطقة لور Loire.
- *Burgundy الأبيض* (Piont الأبيض) ويعطي النبيذ الأبيض من بورغندي (شابليز مورسولت، بولينيي– مون تراشيت).
- *Chardonnay* – ويقترب من burgundy الأبيض، ويزرع في Champagne.
- *Auxerrios* – ويقترب هذا أيضاً من burgundy الأبيض.



الشكل 4.20: إنتاج النبيذ

فيما يلي الطرز الخاصة بالعنب التـــي تعطي نبيذاً أبيض جيداً.

- *Muscatel* و*Ottonel – Muscat* – طرز تملك استثناءً عبيراً غنياً.
- *Furmint* هذا العنب من هنغاريا ويعطي نبيذ Tokay.

- *Sylvaner*، ينمو في مناطق Pfalz وRheinhessen Franken من ألمانيا.
- *Mueller – Thurgau*، ينمو بشكل واسع في شرق سويسرا وفي ألمانيا وهو هجين بين Riesling وSylvaner.
- *Gutedel* ويوجد في Baden، Alsace، غرب سويسرا وفرنسا.
- *Scheurebe* – وهو طراز مفضل في ألمانيا وحصل عليه من تصالب Sylvaner مع Riesling.
- *Morio – Muscat*، وهو طراز ذو عبير استثنائي.
- *Veltliner* وهو طراز مهم في النمسا كما طراز *Zierfandler*.

وفيما يلي الطرز التـــي تعطي نبيذاً أحمر عالي الجودة.

- *Pinot Noir* – هذا العنب الأحمر المشهور يزرع في منطقة Cote d'Or من Burgundy، ويزرع في ألمانيا على طول نهر Ahr وفي Baden.
- *Cabernet – Sauvignon*
- *Cabernet Franc*
- *Merlot* يزرع مع الطرز السابقة ويعطي نبيذاً أحمر مشهوراً لمنطقة بوردو.

الجدول 10.20: الطرز المهمة من العنب الألمانـــي

الطراز	نمط النبيذ[a]	الحمض[b]	وزن العصير المخمر[c]	خصائص النضج[d]	المردود[e]	التعليق حول النبيذ[f]
طراز النبيذ الأبيض						
Auxerrois		2	2	4	3	نبيذ منشط له عبير مميز
Bacchus	M	2	2	3	3	زهري له شذى وعبير طيبين
Burgundy، white	S	3	2	4		ممتليء عطري طيب ومتعادل مثل رولندر
Ehrenfelser	R	2	2	5	2	فاكهي حامض خفيف يشبه نبيذ رابسلنغ
Elbling، white	S	3	1	6	3	نبيذ خفيف خالي من الامتلاء والشذى
Faber	M		2	2	3	ناعم، منشط له طعم الفاكهة
Gutedel، white	M	1	1	3	3	نبيذ خفيف، آسر عطري خفيف
Huxelrebe	T	2	2	2	3	نبيذ يانع له عبير الموسكات
Kerner	R	2	2	4	2	نبيذ منعش له عبير رايسلنغ ناعم
Morio-Muscat	B	2	1	3	3	نبيذ له رائحة موسكات آسرة
Mueller-Thurgau	M	2	1	2	3	نبيذ خفيف منعش له نكهة موسكات
Muscatel-yellow	B	2	2	5	2-1	نبيذ ممتاز له رائحة مسكات قوية
Muscat-Ottonel	B	2	2		2	نبيذ طيب له عبير مسكات ناعم وقوي
Nobling	S	2	2	2	2	نبيذ ممتليء له نكهة فاكهية وشذى ناعم
Optima	A	2	3	2	2	نبيذ ناعم آسر له رائحة عبير
Orteaga	B	2	3	1	1	نبيذ ناعم له رائحة الدراق
Perle	T	1	2	2	3	نبيذ يانع له رائحة زهرية
Riesling، white	T	3	1	5	2	نبيذ ممتاز منعش له رائحة فاكهية وزهرية
Rulaender (grey burgundy)	T	2	2	3	3	نبيذ غني الطعم يعطي إحساساً لاذعاً وعبير طيب
Scheurebe	T	3	2	4	3	نبيذ قوي بطعم الفاكهة له عبير مثل الكشمش الأسود
Siegerrrbe	B	1	3	1	1	نبيذ له عبير مكثف وقوي
Sylvaner، green	S	2	1	4	3	نبيذ يانع طيب له طعم الفاكهة الناعم
Traminer، reddish (Clevner)	T	2	2	4	1	نبيذ قوي جداً له عبير مستديم

الجدول 10.20: تتمة

الطراز	نمط النبيذ[a]	الحمض[b]	وزن العصير المخمر[c]	خصائص النضج[d]	المردود[e]	التعليق حول النبيذ[f]
طراز النبيذ الأحمر						
Burgund، blue، late Heroldrebe		3-2	2	4	3-2	نبيذ ممتليء له نكهة قوية العبير، أحمر غامق نبيذ ممتاز محايد له لذعة التنينات
Limberger، blue		2	2	5	2	نبيذ له طعم فاكهي وعشبي، حامض لاذع مثل نبيذ الاحمر المزرق
Muellerrebe (black Riesling)		2	2	4	2	يذكر نبيذ بورغنتري إلا أنه أقل جودة
Portuguese، blue		2	2-1	1	3	نبيذ أحمر مزرق محايد يانع ينقصه الشذى
Trollinger، blue		2	2		3	نبيذ يانع منعش له نكهة قابضة ولون أحمر فاتح

[a] يصنف النبيذ الألمانـــي إلى نبيذ المائدة (Tafelwein درجة Oechsle أقل من 60)، نبيذ جيد (يمتلك جميع مميزات منطقة نمو العنب ودرجة Oechsle أقل من 60)، ونبيذ نوعية عالية خاصة (درجة Oechsle أقل من 73). والأخير يشار إليه لزيادة الجودة مثل كابينيت Kabinett وSpaetlese وAuslese وBeerenauslese وللجودة الممتازة مثل Trockenbeernauslese. ويمكن أن تحمل بطاقة البيان إضافة إلى التدريج إشارة مثل Eiswein (نبيذ مثلج، انظر النص).

R: Riesling مجموعة من النبيذ، الممتازة، ذات حموضة مميزة وطعم فاكهي خمري

S: مجموعة Sylvaner نبيذ الحيادي، لا يوجد فيه الطعم المميز للمنطقة

M: مجموعة Mueller-Thurgau، نبيذ خفيف، زهري وفيه طعم المنطقة

T: مجموعة Traminer، نبيذ فيه طعم رفيع

B: مجموعة Bouquet، من النبيذ يمتاز بطعم عطري قوي

A: مجموعة Auslese، من النبيذ فيه نبيذ عظيمة مليئة

[b] 1: منخفض (تقريباً 50 غ/ل)، 2: وسط (تقريباً 5-10 غ/ل)، 3: حموضة عالية (10-15 غ/ل)

[c] 1: 60-70 درجة Oechsle، 2: 70-85°م، 3: 85 < درجة Oechsle

[d] 1: نضج مبكر جداً (يبدأ من منتصف أيلول)، 2: مبكر (منتصف نهاية أيلول)، 3: وسط مبكر (نهاية أيلول، بداية تشرين الأول)، 4: وسط متأخر (بداية ووسط تشرين الأول)، 5: متأخر (وسط نهاية تشرين الأول)، 6: طرز متأخرة جداً (نهاية تشرين الأول وبداية تشرين الثاني)

[e] 1: منخفض (60 هكتاليتر/هكتار)، 2: وسط (80-60 hl/ha)، 3: طراز عالي الإنتاج (hl/ha ≥ 90)

[f] إن الجودة الحسية للخمرة لها قاموسها الخاص. المصطلحات تصنف وتشير إلى النبيذ (1) العطرية أو ذات الطعم، (2) ممتلئ، (3) حلو وحامض، (4) نوعية أو طراز، (5) عمر، (6) حمرة مذاقها متجانس (أي إلى أي مجال تتوافق مكونات النبيذ مع الخلطة أو تتعلق بها).

من الطرز الأخرى التـــي تعطي نبيذاً أحمر نذكر:

- *Gamay* – من الجزء الجنوبـــي لمنطقة Burgundy ومن منطقة Beaujolais وMaconnais.
- *Pinot Meunier* – وهو Riesling الأسود، وله أهمية في منطقة الشامبانيا، وينتشر في منطقة Wuerttemberg وبادن.
- *Portuguese* – ويوجد في Pfalz وRheinhesam وWuerttemberg.
- *Trollinger* – ويزرع في جنوب Tyrol وفي Wuerttemberg.
- *Limberger* – ويزرع في Wuerttemberg وفي النمسا.
- *Blue Aramon* – وهو طرز يعطي النبيذ من منطقة Midi في فرنسا.
- *Rossary* – ويزرع بكثرة في جنوب Tyrol.

الجدول 11.20: طرز العنب التــي تزرع المهمة في ألمانيا.

طرز العنب	المساحة المزروعة بالهكتار، 2005	
طرز عنب أبيض	64,500	(63.2%)
Riesling	20,794	(20.4%)
Müller-Thurgau	14,346	(14.1%)
Silvaner	5383	(6.3%)
Kerner	4253	(4.2%)
Grey burgundy (Rulaender)	4211	(4.1%)
White burgundy	3335	(3.3%)
Bacchus	2205	(2.2%)
Scheurebe	1864	(1.8%)
Gutedel	1129	(1.1%)
Chardonnay	1018	(1.0%)
Other	5962	(9.2%)
طرز عنب أبيض	37,537	(36.8%)
Blue late burgundy	11,660	(11.4%)
Dornfelder	8259	(8.1%)
Blue Portuguese	4818	(4.7%)
Blue trollinger	2543	(2.5%)
Black riesling	2459	(2.4%)
Regent	2158	(2.1%)
Lemberger	1612	(1.6%)
Other	4028	(10.7%)

تحتاج زراعة الكرمة إلى متوسط سنوي للحرارة 10-12°م. وبمتوسط حرارة شهري من نيسان إلى تشرين الأول لا يتناقص عن 15°م. والحدود الشمالية لزراعة الكرمة قريبة لخط عرض 50°م. أما الارتفاع اللازم للنمو فيعتمد على المناخ (السهول في إيطاليا وأسبانيا والبرتغال، والمنحدرات المشمسة في ألمانيا، وحتــى ارتفاع 1300م في جبل Aetna في صقيلية وحتــى 2700م في همالايا)، ومن الهام أن تكون التربة خصبة وجيدة مع المناخ.

3.2.20 عنب العصير Grape Must

1.3.2.20 النمو والحصاد Growth and Harvest

تستمر الحبة بالنمو بعد الأزهار وتشكل الثمرة حتــى منتصف أو نهاية آب، وتبقى خضراء وقاسية، وتحتوي حمضاً بتركيز عالٍ وسكر بتركيز منخفض. ومع استمرار النضج يتغير لون الحبة إلى أصفر – أخضر أو أزرق – أحمر. ويرتفع فيها السكر بشدة وينخفض تركيز الحمض والماء (الشكل 5.20).

يتم حصاد العنب (التقاط عناقيد العنب من على شجرة الكرمة) في أقرب فرصة بعد النضج الكامل، وهذا عادة نحو منتصف أيلول حتــى نهاية تشرين الثانــي، ويمكن أن يتأخر حتــى تدخل حبات العنب مرحلة فرط النضج. وفي الولايات المتحدة الأمريكية وأوروبا يزداد استعمال الآلات للحصاد بدلاً من العمل المضنــي، ولكن لا يمكن أن يُفصل العنب حسب درجة النضج. وهناك مصطلحات توضح زمن الحصاد، فهناك الحصاد المبكر، والحصاد الطبيعي، والحصاد المتأخر. ويعطي الحصاد المتأخر في ألمانيا نبيذاً ممتازاً من النوعية العليا. إن الاعناب جيدة التكوين من الطرز الممتازة من مناطق مختارة تقطف منفردة وتصنع إلى نبيذ يدعى Auslese وعندما يترك العنب على النبات يغدو في حالة فرط إنضاج ويجف، وهذا يعطي زبيباً لصناعة نبيذ "Beerenauslese وTrockenbeerenauslese أو Ausbruch (النبيذ المدعوم). ويمارس في بعض المقاطعات مثل Tyrol وTrentino فرش العنب على القش أو على بسط للحصول على حبات متقلصة منكمشة، وهذا يعطي ما يطلق عليه نبيذ القش. أما العنب الذي يتعفن (وهي حالة من "الجفاف العفنــي" المتسبب من فطر المعنقَدة Botrytis cynerea) فله سكر مرتفع وعصير عالي النوعية وبالتالي يعطي نبيذاً مدعماً عالياً. وإن العنب المجمد الذي يترك على النبات (المحصود بالدرجة –6°م

إلى الدرجة -8°م ويعصر وهو بالحالة الجامدة) يعطي عصيراً مثلجاً، مما يجعله بسبب تجمده غنياً بالسكر والحمض، وهو مصدر لنبيذ عالي الجودة (نبيذ - الثلج).

الجدول 12.20: طرز العنب الرئيسة من دول مختارة

الدولة	طرز العنب	التعليق حول منطقة الزراعة والجودة
فرنسا	*طرز النبيذ الأبيض*	
	Aligote	Bourgogne، "نبيذ عادي"، خمرة متواضعة الجودة
	Chardonnay	مزروع في منطقة Champagen وBourgogne (Pouilly) ، Montrachet، (Chablis)، نبيذ عالي الجودة
	Chemin blanc	مزروع في منطقة Tourraine، Anjou، Loire
	Folle blanche	نبيذ يستعمل لإنتاج براندي في Cognac، Armagnac
	Grenach blanc	Midi
	Melon blanc	
	(Muscadet)	نبيذ لطيب منعش وطعم قليل مسكي
	Muscadelle	مزروع في مناطق Bordeaux وCharente، يمزج مع 5-10% مع نبيذ Sauternes وGraves
	Pinot blanc	يزرع في الألزاس شامبانيا، لوار وساحل الاور
	Pinot gris	نبيذ الالزاس
	Roussane (Rouselle)	مزروع في منطقة Rhone، طعمه ممتلئ، ورائحة مسرة عطرية
	Sauvignon	نبيذ مناطق Bordeaux، Loire، Cher، نبيذ عطري ممتلئ، يستعمل في إنتاج نبيذ Sauternes
	Semillon blanc	كما مع طراز Sauvignon يستعمل في إنتاج نبيذ Sauternes
	طرز النبيذ الأحمر	
	Cabernet Franc	منتشر في مناطق Bordeaux، Loire، نبيذ عال قوي الرائحة. ويدخل طرز Cabernet، Sauvignon وMerlot كمواد أولية في نبيذ Bordeaux
	Cabernet Sauvignon	كما مع Cabernet Franc، نبيذ عطري غنـــي ونوعية متفوقة
	Carignan	ينمو في مناطق Provence, Midi, Rhone
	Cot (Malbec)	ينمو في Bordeaux، أحد أفضل طرز العنب
	Cinsaut	ينمو في جنوب فرنسا
	Grenach noir	ينمو في جنوب فرنسا
	Gamay noir	Beaujolais، Maconnais، طعمه فاكهي مسر ومنعش
	Merlot	نبيذ Bordeaux، ممتلئ، غنـــي وناضج، وهو مادة أولية في نبيذ Bordeaux مثل Cabernet Franc، Cabernet Sauvignon
	Petit Verdot	ينمو في منطقة Bordeaux، مكون نبيذ بوردو
	Pinot noir	Bourgogne، ونبيذ Cote d'Or
	Syrah	ينمو في جنوب فرنسا
ايطاليا	*طرز النبيذ الأبيض*	
	Malvasia, bianca	طراز مهم عبر إيطاليا
	Mascato, bianco	ينمو بمعظمه في شمال إيطاليا، نبيذ منطقة Asti
	Trebbiano	ينمو بكثرة عبر ايطاليا
	Vermentino	ينمو على طول الريفيرا الإيطالية، نبيذ أبيض جيد
	Weissterlaner	نبيذ جنوب Tyrol
	طرز النبيذ الأحمر	
	Aleatico	ينمو بكثر في ايطاليا
	Barbera	أحد الطرز الأكثر أهمية
	Freisa	ينمو في مناطق Piemont وVercelli، أحد الطرز الأفضل في ايطاليا
	Gross-Vernatsch	

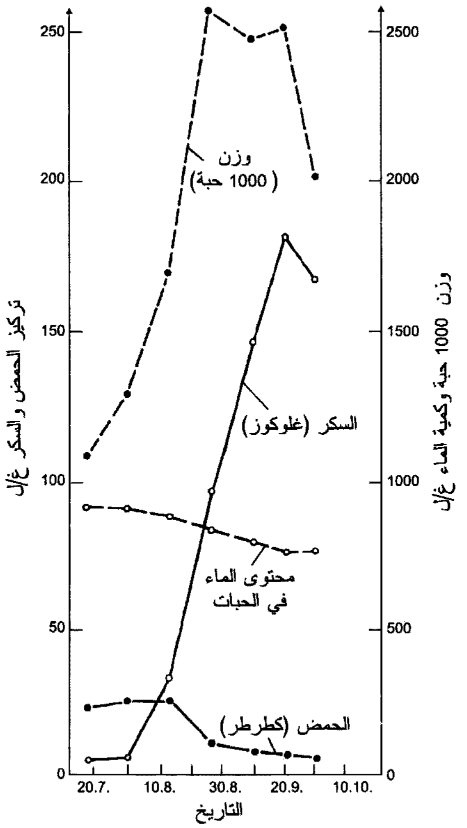
الجدول 12.20: يتبع

الدولة	طرز العنب	التعليق حول منطقة الزراعة والجودة
	(Trollinger)	نبيذ Bolzano، Trento، Como
	Lagrein	ينمو جنوب Tyrol
	Merlot	
	Nebbiolo	طراز مفضل في مناطق Piemont وLombardy
	Pinot Nero	ينمو في شمال ايطاليا وروما حدوده الجنوبية
	San Giovese	ينتشر في Toscana حتــى Latium. مكون رئيسي لنبيذ Chianti
النمسا	*طرز النبيذ الأبيض*	
	Mueller-Thurgau	
	Muscat-Ottonel	
	Neuburger	طعم ظاهر للطراز، حمضي مسر
	Rheinriesling	
	Rotgipfler	فاكهي، غنــي بالرائحة، ممتلئ، مادة أولية مع Zierfandler في نبيذ Gumpoldskir-chner
	Sylvaner	
	Traminer	
	Veltiliner, green	نبيذ منعش وطعم مسر ممتع
	Veltiner, red	نبيذ فاكهي وطعم ناعم
	Veltliner, (early red, Malvasier)	
	Welschriesling	نبيذ ناضج مع طعم ناعم
	Zierfandler, red	نبيذ يعطي طعماً محروقاً مقبولاً، ورائحة عطرية، وله طعم خاص بالطراز
	طرز النبيذ الأحمر	
	Burgundy, blue, late	
	Blaufraenkisch	
	(Limberger)	
	Portuguese, blue	
	Sankt Laurent	نبيذ قوي، أحمر غامق، وطعم يشبه بوردو ناعم
سويسرا	*طرز النبيذ الأبيض*	
	Gutedel (Chasselas, Fendant, Dorin)	طراز سويسري رئيسي
	Marsanne Blanche	
	(Hermitage)	نبيذ ناضج وطعم ناعم
	Riesling	
	Mueller-Thurgau	طراز رئيسي في شرق سويسرا
	طرز النبيذ الأحمر	
	Burgundy ،blue	
	Gamay	ينمو في غرب سويسرا
	Merlot	نبيذ Tessin
هنغاريا	*طرز النبيذ الأبيض*	
	Furmint ،yellow	يستعمل في إنتاج نبيذ Tokay
	طرز النبيذ الأحمر	
	Kadarka	أهم طراز للنبيذ الأحمر في هنغاريا

2.3.2.20 إنتاج العصير الفطير والمعالجة Must Production and Treatment

تقطف عناقيد العنب من شجرة الكرمة باستعمال مقص العنب، وتفصل الحبات العفنة والحبات الجافة عن العناقيد بأسرع

ما يمكن، ويتم هذا الفصل بمهراس أسطوانـــي يتكون من اسطوانتين فيهما أخاديد حيث تهرس حبات العنب بينها بدون أن تنكسر بذور الحبات أو تطحن السيقان، التـــي تفصل بجهاز فصل خاص. ويخضع العنب المهروس إلى ضغط لتحرير العصير، الذي يسمى الخمر الفطير must. وتوجد ضواغط ميكانيكية، جزئياً آلية من نوع الضاغط الحلزونـــي معلق فيه سله (يشبه جهاز بثق) ويعمل بالضغط الهيدرولي أو الهوائي. يجمع العصير الناتج بحرية بدون عصر (القطفة الأولى) وبعد العصر المعتدل، والجزء الأكبر بعد العصر ويسمى (العصير المضغوط). ويطرح المتبقى من قشرة العنب مع البذور ويسمى التفل، (Pomace) وتحرك ثم تضغط من جديد. وهذا يعطي الاستخلاص الثانـــي أو التالي. يتم في صناعة النبيذ الأحمر اختمار الحبات المهروسة (الهريس) بدون إزالة التفل، أي أن اختمار العصير يتم مع القشرة، وهذا يؤدي إلى استخلاص الصبغات الحمراء الموجودة في القشرة التـــي تتحرر فقط خلال الاختمار. ويحصل على نبيذ ارجوانـــي عند مزج العنب الأزرق مع العنب الأبيض أو أن يتم تصنيعها وحدهما ثم يمزجان، ويشار إليهما باسم نبيذ روزيه. وترفع الحرارة إلى 50°م قبل الاختمار عند صناعة النبيذ الأحمر لتسهيل استخلاص الصبغات الحمراء، أو ترفع درجة الحرارة إلى 30°م بعد إجراء الاختمار الرئيسي، على أن يتبعها اختمار قصير.



الشكل 5.20: عنب النبيذ سلفانير أثناء نضجة مع قياس كمية الحمض (طرطر) سكر (غلوكوز) وزن 1000 حبة ومحتواه من الماء.

يُشكل المتبقي من سوق وقشور وبذور ما يسمى بالتفل. ويستعمل كعلف أو سماد، أو يتخمر ليعطي نبيذ التفل، الذي يستهلك كشراب ضمن المنـــزل ولا يطرح للأسواق. ويحصل على براندي التفل بتقطير التفل المتخمر. ويعطي العصير بالمتوسط 75 ليتراً لكل 100كغ عنب، منها 60% عصير فطير (must)، 30% عصير ضغط و10% عصير من العصرة الثانية.

يعالج العصير الحلو بثانــي أكسيد الكبريت (50 ملغ SO_2/ل) لكبت التلوثات الناتجة عن الأكسدة ونمو الأحياء الدقيقة غير المرغوبة. ويتم معالجة العصير بالفحم النباتــي المنشط ولإزالة الرائحة غير المرغوبة والرائحة الكريهة، ويصفى بأجهزة تصفية أو بأجهزة فصل. وعلى العموم يستغنــي عن الكبرته قبل الاختمار إذا كان العصير عديم الأخطاء واستعملت مزرعة نقية من الخميرة. وإذا احتاج العصير يبستر بمعاملة حرارية قصيرة (87°م/2 دقيقة).

سوف تناقش إضافة السكر وإزالة الحموضة للعصير في الفقرة 4.5.2.20.

3.3.2.20 تركيب العصير Must Composition

يعطي الجدول 13.20 بيانات عن متوسط تركيب عصير العنب. لتقويم درجة جودته تعد الكثافة النسبية بالدرجة 20°م عامل مقرر، وتقاس بمقياس خاص يسمى ميزان العصير. يعبر عن وزن العصير، M، بوحدات Oechsle، وتؤخذ القراءة مباشرة.

$$(6.20)\ M\ [°Oe] = (D - 1) \times 10^3$$

الجدول 13.20: متوسط تركيب عصير العنب.

المكونات	الكمية (غ/ل)
ماء	850 – 780
سكر (غلوكوز)	250 – 120
حمض (كحمض طرطر)	14 – 6
مركبات النيتروجين	1 – 0.5
المعادن	3.5 – 2.5

وفقاً لذلك فإن العصير الذي له D = 1.080 له 80 ° Oe M. وفي ألمانيا فإن مستوى الجودة في النبيذ يحدد تقليدياً عبر وزن العصير أي (°Oe) المبكر (70-73) المتوسط (85-90) المتأخر (92-100) والجاف (120). وعالمياً فإن كمية الكحول الطبيعية هي ملمح مميز للجودة. ويعطي الجدول 14.20 القيم المقابلة للنبيذ الألمانــي.

الجدول 14.20: مستويات الجودة وحدود الكحول الدنيا في الخمور الألمانية

مستوى الجودة	الحد الأدنــي للكحول[a]	
	منطقة A[b]	منطقة B[b]
نبيذ مائدة	0.5	6.0
نبيذ بلدي	5.5	6.5
نبيذ جودة	7.0[c]	8.0
نبيذ جودة مع التعتيق		
Cabinet -	9.5[d]	10.0
"Spaetlese" -	10.0	11.4
"Auslese" -	11.1	13.4
"Beerenauslese" -	15.3	17.5
Ice wine -	15.3	17.5
"Trockenbeeren" -	21.5	21.5

[a] في % بالحجم.

[b] منطقة نمو الكرمة: ألمانيا بدون بادن (المنطقة A)، بادن (المنطقة B)

[c] جزئياً 6.0.

[d] جزئياً 9.0.

تعتمد كثافة العصير مبدئياً على محتوى السكر C، ولذلك يمكن حسابها من المعادلة:

$$c[\%] = (0.25 \times {}^{\circ}Oe) - 3 \qquad (7.20)$$

وعليه فإن العصير الذي له Oe° 100 يحوي نحو 22% سكر.

1.3.3.2.20 الكربوهيدرات Carbohydrates

يحوي العنب الناضج كميات متساوية من الغلوكوز والفركتوز، ولكن الفركتوز يسود في العنب المفرط في النضج وفي الحبات المتعفنة.

يضاف إلى ما سبق L-أرابينوز (1غ/ل)، رامنوز (حتـــى 400 ملغ/ل)، غالاكتوز (حتـــى 200ملغ/ل)، D-رايبوز (حتـــى 100 ملغ/ل)، D-كزيلوز (حتـــى 100 ملغ/ل) ومانوز (50 ملغ/ل). ولا يكشف السكروز (10غ/ل) إلا في حالة تثبيط أنزيم السكراز خلال التصنيع. كما توجد عديدسكاريد أخرى هي: رافينوز (200 ملغ/ل)، مالتوز (20 ملغ/ل)، ستاكيوس (150 ملغ/ل)، ميليزايتوز (100 ملغ/ل). ويتوافر البكتين بتركيز 0,15-0.12% وبكميات أصغر البنتوزانات.

2.3.3.2.20 الحموض Acids

إن الحموض الرئيسية في عصير العنب هي حمض L-الطرطر وL-ماليك. أما حموض سكسينيك، سيتريك، وبعض الحموض الأخرى فهي مكونات صغرى. ويساهم حمض الطرطر من ناتج عصر العنب الجيد بنحو 65-70% من الحموضة القابلة للمعايرة. ولا يصل في السنوات التـــي يخمر فيها العنب الفج إلا إلى 35-40%، في حين يسود حمض ماليك. ففي عام 1916 التـــي أنتج فيها عنباً جيداً وصل تركيز حمض ماليك إلى 3.1غ/ل بينما كان حمض الطرطر 6.4غ/ل، وفي السنة 1912 التـــي أعطت عنباً سيئاً وصل تركيز حمض ماليك 10.7غ/ل وحمض طرطر إلى 6.0غ/ل.

3.3.3.2.20 مركبات النتروجين Nitrogen Compounds

توجد البروتينات، ومنها مختلف الأنزيمات، والببتيدات والحموض الأمينية بتراكيز منخفضة (قارن 1.2.1.18).

4.3.3.2.20 الشحوم Lipids

توجد الشحوم في الأعناب بتركيز نحو 0.01غ/ل.

5.3.3.2.20 مركبات الفينول Phenolic Compounds

توجد التانينات بصورة رئيسية في السيقان، والقشور والبذور، ولا تتوفر بكمية أكبر من 0.2غ/ل في عصير العنب الأبيض المحضر بعناية. وعلى العكس نجد النبيذ الأحمر يحوي مستويات مرتفعة من التانينات، 1.0-2.5غ/ل، وحتـــى أعلى من ذلك. ويساهم كويرستن 3-رامنوزيد كيرسيترين وأشباه الكروتين في لون العنب الأبيض، ونجد أن الجزء الأكبر من الصبغات الملونة في الأعناب الأوروبية الحمراء تعود بصورة رئيسية إلى أنتوسيانيدين-3-غلوكوزيد حر (غير مؤستر) مع مالفيدين-3-غلوكوزيد (40-90% من الأنتوسيانات). ويوجد بالإضافة إلى 3-أحادي غلوكوزيد، انتوسيانيدين-5,3-ثنائي غلوكوزيد في العنب الهجين مع الطرز الأمريكية.

يُحمله β-غلوكوزيداز، الآتـــي من الخميرة، سيانيدين الغلوكوزيدات الحرة إلى أغلوكون غير ثابت خلال عملية الاختمار. وتكون غلوكوزيدات الانتوسيان التـــي لا تهاجمها أنزيمات الحلمهة (الهيدرولاز) ويسهل فصلها بـــ RP-HPLC ذات أهمية تحليلية خاصة. وتوجد هذه الغلوكوزيدات كمنتجات ثانوية وتتفاعل مع حمض الخل، وحمض P-كوماريك أو

حمض الكفئين. يعتمد مدى وجود الأصبغة على طراز العنب وكمثال يحتوي Cabernet Sauvignon نحو ثلاثة أضعاف من مالفيدين-3-أستيل غلوكوزيد على هيئة مالفيدين-3- كوماريل غلوكوزيد. ويتناقص رغم ذلك أستيل أنتوسيانين مع الزمن بسبب تفاعلات الأكسدة والتكاثف وبالتالي نجد أن الكشف عن هذه المركبات في النبيذ المعتق لمدة تزيد على 2-3 سنة يغدو أمراً على غاية من الصعوبة.

يعد سيانيدين-3-غلوكوزيد دليلاً مناسباً على نبيذ الكرز الذي يضاف إلى النبيذ لزيادة شدة اللون الأحمر.

6.3.3.2.20 المعادن Minerals

يسود وجود البوتاسيوم في عصير العنب، يأتـي بعده الكالسيوم، مغنـزيوم، صوديوم، والحديد. ومن الأنيونات الهامة الفوسفات، والكبريتات والسيليكات والكلوريد.

7.3.3.2.20 مواد الرائحة Aroma Substances

سوف تُناقش في الفقرة 9.6.2.20 مركبات رائحة العصير مع مركبات رائحة النبيذ.

4.2.20 الاختمار Fermentation

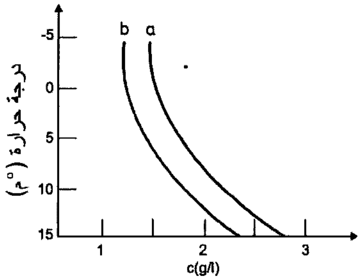
قد يحدث اختمار النبيذ تلقائياً لوجود خمائر نبيذ متعددة مرغوبة مع خمائر برية على سطح حبات العنب. ويمكن البدء بالاختمار بعد بسترة العصير بإجراء تلقيح للعصير بمزرعة نقية مختارة من سلالات خمائر النبيذ ومن الخمائر البرية *Saccharomyces apiculstus* و*exiguus*، بينما تشتق الخمائر المعزولة النقية من *Saccharomyces cerevisiae var.ellipsoides* or *pastorianus*. تمتلك خمائر النبيذ النقية خصائص اختمارية مرغوبة، حيث تستعمل سلالات عالية الاختمار لإعطاء نبيذ عالٍ بالكحول (حتـى 145غ/ل) وتستعمل تلك التـي تقاوم التانين ومستويات الكحول المرتفعة في اختمارات النبيذ الأحمر. وتوجد أنواع من الخميرة تسمى "خميرة الكبريتيت" ذات حساسية ضعيفة تجاه حمض الكبريتـي (محاليل ثنائي أكسيد الكبريت)، وتوجد خميرة تسمى "خمائر الاختمار البارد"، وهي نشيطة في درجة حرارة منخفضة، وأخيراً يوجد خمائر خاصة لإنتاج النبيذ الفوار، وقادرة على تشكيل عكر كثيف، خشن الحبيبات، لكن يسهل إزالته من النبيذ. تضاف الخميرة المرغوبة إلى العصير الموضوع في جهاز الاختمار بتركيز 5-10غ من الخميرة الجافة لكل هكتوليتر عصير، ويصنع المَخْمَرُ عادة من خشب البلوط أو هو خزان من ستيل الكروم الفولاذي مغلف بالزجاج، أو ايناميل أو البلاستيك. وتتم عملية الاختمار ببطء وتمتد إلى 21 يوماً بدرجة حرارة أقل من 20 للنبيذ الأبيض أو 20-24°م للنبيذ الأحمر. ومسار الاختمار يتأثر بوجود حمض الكبريتـي، حيث أن وجود 100 ملغ SO_2/ل يؤخر بدء الاختمار إلى 3 أيام، و200 ملغ SO_2/ل إلى 3 أسابيع.

يغطي السطح العلوي للسائل في جهاز الاختمار بنفس نوعية النبيذ كتعويض عن السائل المفقود وكإجراء أمن ضد تأثير الهواء (تبدل اللون)، والفساد البكتيري (بكتريا حمض الخل) وللاحتفاظ بثانـي أكسيد الكربون. وفي نهاية عملية الاختمار الرئيسية التـي تدوم لمدة 5-7 أيام، يكون السكر قد تحول بمعظمه إلى كحول، في حين أن البروتين والبكتين والتانينات مع الطرطرات وبقايا الخلايا، تستقر مع خلايا الخميرة في قعر جهاز الاختمار. وتسمى هذه الرواسب بالوحل أو Lees أو dregs.

يترسب حمض الطرطر جزئياً على صورة قشدة الطرطر (مزيج من طرطرات البوتاسيوم الحامضية مع Ca – طرطرات) ويتأثر بدرجة الحرارة ومحتوى الكحول وpH (الشكل 6.20). يمكن إعاقة تبلور تارتار (طرطرات البوتاسيوم) بإضافة حمض ميتا الطرطر (حتـى 100ملغ/ل) والذي يحصل عليه من تسخين حمض الطرطر إلى ما فوق درجة الانصهار. وتتم هذه الإضافة مباشرة قبل عملية التعبئة. وبهذه الإضافة يتحقق ثبات في الطرطر لمدة 6-9 أشهر. وبعدها يتحول حمض ميتا الطرطر إلى حمض

الطرطر ولكن ببطء. أما بقايا السكر غير المتخمر (الحلاوة الباقية) فيمكن الاحتفاظ بها عند الضرورة عندما يُعطل الاختمار الثانوي بإضافة حمض الكبريتـــي. يتوقف الاختمار عندما يصل الكحول إلى مستوى تركيز 12-15% (حجم/حجم) اعتماداً على نوع الخميرة.

يشرب في بعض المناطق في ألمانيا والنمسا نبيذ حديث مع الخميرة (Federweisser, Sauser) ويسحب النبيذ عادة من خزان الاختمار عبر جهاز فصل وتنقية بعد الاختمار الأولي. يتم اختمار هريس النبيذ الأحمر بدرجة حرارة أعلى بعض الشيء باستعمال إجراءات مختلفة وضمن خزانات مغلقة مزودة بجدران مزدوجة ومبطنة بالميناء. إن النبيذ الذي يسحب في البداية هو من النوعية الأفضل، يتبعه النبيذ – الضغط، وهو جزء جاف وقابض. يجب عدم إبقاء النبيذ الحديث وهو في التفل مدة أطول مما ينبغي حتـــى لا تستخلص الأصبغة، وإلا غدا غنياً بالتانينات وبالتالي أصبح مذاقه قابضاً. وفي الصناعة لا يتم استخلاص الأصبغة الحمراء أثناء اختمار الهريس ولكن بالمعاملة الحرارية للهريس (انظر 2.3.2.20).



الشكل 6.20: تأثير الحرارة وتركيز الايثانول على ذوبانية كريم الطرطر في الخمرة. (a) 8% بالحجم. (b) 12% بالحجم.

تخمر بقايا التفل وتصنع إلى نبيذ خميرة مضغوطة أو إلى براندي خميرة أو إلى زيت نبيذ (لأجل ايسانس البراندي) وإلى حمض طرطريك وما يتبقى بعد ذلك يستعمل كعلف أو كسماد. يحصل على نبيذ التفل من اختمار محلول سكري يحتوي التفل المبعثر، بعد ضغط التفل، حيث يعطي مشروباً منـــزلياً فقط لا يطرح في الأسواق.

5.2.20 عمليات القبو بعد الاختمار، التخزين Cellar Operations after Fermentation; Storage

تؤدي عمليات القبو التالية إلى تطوير خصائص خاصة في النبيذ تزيد من ثباته وقابليته على التحمل.

1.5.2.20 الترويق، التخزين والتعتيق Racking, Storing and Aging

يحتاج إلى ترويق النبيذ الحديث للتخلص من الرواسب، ثم يسحب النبيذ أو يؤخذ بالإبانة إلى وعاء كبير معالج بالكبريت مع أو بدون أمرار الهواء. وتحدد المدة اللازمة لترويق النبيذ من قبل سيد القبو المسؤول الخبير. ويمكن أن يعاد تكرار ترويق النبيذ مرة ثانية، هذا ويجب الملاحظة أن الترويق يجب أن ينفذ في أقرب فرصة. وعند الضرورة يمزج 5-10% من العصير المعقم غير المتخمر مع النبيذ الحديث لتحسين نكهته وحلاوته.

إن الهدف من تخزين/تعتيق النبيذ هو بناء مزيد من مكونات الرائحة والنكهة: ويحتاج التعتيق إلى مدد زمنية مختلفة. وعامة يؤخذ النبيذ من الخزانات بعد 3-9 أشهر ويعبأ في الزجاجات التـــي يستمر فيها التعتيق، الذي تختلف مدته ويعتمد على جودة النبيذ. يحتاج نبيذ Burgundy العظيم ونبيذ بوردو على الأقل لمدة 4-8 سنوات حتـــى يتطور، بينما يحتاج النبيذ الألمانـــي بالمتوسط حتـــى يتطور إلى أقصى تطوره إلى 5-7 سنوات. تتحمل الأنواع ذات الجودة العالية فقط التعتيق لمدة 10-12 سنة أو أكثر من ذلك بدون أن تفقد جودها. إن التغيرات المحدثة خلال نضج النبيذ لم تفهم بوضوح بعد. تغطي الفقرة 9.6.2.20 التفاعلات بين مكونات النبيذ كالايثانول، الحموض ومركبات الكربونيل، وهي التـــي تشكل مكونات الرائحة النموذجية للنبيذ.

2.5.2.20 المعالجة بالكبريت Sulfur Treatment

يعالج هريس العنب أو العصير بالكبريت مباشرة بعد هرس العنب لمنع المكونات الحساسة للأكسدة من التغير ولمنع الاسمرار الأنزيمي عبر أكسدة الفينول، ولمنع أيضاً حدوث نمو الأحياء الدقيقة غير المرغوبة (بكتريا حمض الخل، الخميرة البرية، الأعفان). وتتم المعالجة الكبريتية للنبيذ قبل الترويق الأول وتهدف إلى نفس الأهداف السابقة: أي ثبات النبيذ (قارن الفقرة 6.12.8). إضافة إلى السابق تؤثر الكبرته في تعطيل علامات الرائحة غير المرغوبة (علامات "الهواء"، "الأكسدة"، "التعتيق"، "شيرى") وذلك عبر ضم مركبات الكربونيل وبالذات اثينال على هيئة حموض هيدروكسي سلفونيك. ويتم إنجاز المعاملة الكبريتية بإضافة الكبريت، أو إضافة محلول مائي لحمض الكبريتـــي أو بإضافة SO_2 السائل. والكميات القصوى المضافة يحددها القانون. وفي الواقع لا يبقى إلا القليل من حمض الكبريتـــي المضاف كحمض حر، حيث يتأكسد جزء إلى كبريتات، والجزء الأخر ينضم إلى السكريات ومركبات الكربونيل. ويمكن إجراء عكس جزئي للأكسدة السريعة لحمض الكبريتـــي بإضافة حمض L-اسكوربيك. وإن استعمال الكمية الصحيحة من SO_2 هام لعملية الاختمار، والتعتيق والثبات، وبالتالي لجودة النبيذ. ولذلك يعمل على تحقيق نسبة 30-50 ملغ من SO_2 الحر/ل في النبيذ النهائي.

3.5.2.20 التصفية والتثبيت Clarification and Stabilization

إن اتخاذ الإجراءات المناسبة لا تمنع فقط وجود أي عكر، ولكنها يجب أن تمنع أيضاً تشكله أثناء التخزين (التعتيق).

معظم المواد الجامدة التـــي تشكل العكر هي بروتينات، وعديدات الفينول المؤكسدة والمكثفة. بالإضافة إلى ذلك تسبب الأيونات المعدنية متعددة التكافؤ تبدلاً لونياً ورواسب. تتم تصفية النبيذ بتفاعلات الترسيب والترشيح أو الطرد المركزي. ويمكن ترسيب الأيونات المعدنية الزائدة المسؤولة عن العكر المحرضة بالمعادن (حديد، نحاس، زنك) بإضافة كميات محسوبة بدقة من فروسيانيد البوتاسيوم. وبتشكل نتيجة ذلك أزرق برلين.

$$KFe\,(CN)_6 + FePO_4 \rightarrow KFe_4 \cdot Fe(CN)_6 + K_3PO_4 \qquad (8.20)$$

الذي يتحول بعدها إلى أزرق برلين غير الذواب

$$3KFe_4(CN)_6 + 3FePO_4 \rightarrow Fe_4 \cdot Fe(CN)_6 + K_3PO_4 \qquad (9.20)$$

يُساعد العكر الأزرق المتشكل على إزالة عكر البروتين المستدام (رمادي وأسود). والنبيذ المعامل بهذه الطريقة يتم اختباره لمعرفة الزيادة من سيانات الحديد ومن وجود السيانيد الحر، للمحافظة على السلامة. وفي طرق أخرى دقيقة لتصفية النبيذ يضاف الجيلاتين الغذائي، وغراء السمك وجلاتين مثانة الدلفين المجفف مع الكيزين، أجار – أجار، ألبومين بياض البيض، بانتونايت خالي الحديد، الكادلين (الصلصال)، وفحم نباتـــي نقي ومنشط. وتقوم هذه الإضافات بامتزاز أو ترسيب المواد المسؤولة عن العكر والطعم غير السار، ونواتج التفاعلات السابقة من المواد التـــي تستقر بسرعة. وتزال مركبات الفينول من النبيذ بإضافة بولي فينيل بيرولودين (إزالة التانينات) ومركبات الكبريت غير المرغوبة بإضافة كبريتات النحاس.

ويستعمل عند الترشيح لتصفية النبيذ وسائد من الاسبتوس، السيللوز، تربة خاصة، ومساعدات ترشيح مثل Filtercel، Hyfol super cel. وجهاز الترشيح يبنـــى أما على هيئة شرائح ترشيح أو جهاز ترشيح بالضغط على أن يكون قابلاً للغسيل. وقد حققت تقنية الترشيح المعقم أهمية كبيرة في ثبات النبيذ والعصير الحلو. والمرشحات المعقمة المصنوعة من شرائح اسبستوس أو صفائح أغشية تحتفظ بخلايا الخميرة بالإضافة إلى أنواع أصغر بكثير من أبواغ الفطور وحتـــى البكتريا. وإن المرشحات المعقمة مناسبة لوقف الاختمار وبالتالي إمكانية الإبقاء على مستوى مرغوب من السكر غير المتخمر (الحلاوة المتبقية) في مرحلة مختارة من الاختمار.

يمكن اتخاذ إجراءات مناسبة لمنع تبلور الراسب في الزجاجات، مثل تبريد النبيذ لبضعة أيام إلى الدرجة 0-4°م أو إضافة حمض ميتا الطرطر (قارن 4.2.20)، وتخفيض تركيز البوتاسيوم، والكالسيوم، وحمض الطرطر بالديال الكهربائي. ويؤدي وجود تركيز زائد من الكالسيوم الناتج من إجراءات تعديل الحموضة (قارن 4.5.2.20) إلى زيادة الترسب المتبلور من طرطرات الكالسيوم موسكات الكالسيوم، أوكسالات الكالسيوم. ولذلك ينصح بإزالة الزائد من الكالسيوم بحمض D-الطرطر كتدبير احترازي.

4.5.2.20 التحسين Amelioration

يحتاج العصير والنبيذ إلى تحسين عندما يكون الطقس في بعض السنوات غير ملائم مما يعطي عنباً فيه زيادة من الحموض وكمية من السكر قليلة. وهذا العنب يعطي عصيراً لا يمكن الاستمرار به بالتصنيع لإعطاء نبيذ مقبول للمذاق وللشرب. يجب ألا يحوي النبيذ المحسن كحولاً زيادة أو حمض أقل مما هو موجود في النبيذ العائد لنفس الصنف والأصل والمنشأ في سنة جيدة المحصول. والطريقة المتبعة عادة في التحسين تعتمد على إضافة السكر، وإجراء تعديل للحموضة مع مزج النبيذ.

يمكن إضافة السكر (*الأغناء*)، يحكمها القانون في معظم الدول، قبل أو أثناء الاختمار. وتكون على شكل سكروز (مُحلى جاف) أو إضافة مركزات عصير العنب. ولتحسين الجودة ترفع الحلاوة الاحتياطية للنبيذ بإضافة عصير العنب الذي عطل اختماره بالخزن المعقم البارد، أو بالحرارة لمدة قصيرة (87°م) أو حقن CO_2 (15غ/ل في الخزانات القابلة للضغط). لا تتحسن الرائحة، ولا النبيذ منخفض النوعية بعملية التحسين. أما تعديل الحموضة فيتم بإضافة كربونات الكالسيوم التي يمكن أن تعطي راسباً من طرطرات الكالسيوم أو مزيجاً من طرطرات الكالسيوم ومالات الكالسيوم. يمكن إخضاع النبيذ الذي لم يعالج بعد بالكبريت ولا يزال يحتوي حمضاً عالياً إلى تدرك بيولوجي حمضي (اختمار مالولاكتيك) وفي هذه العملية تحول بكتريا حمض اللبن (مثال *Leuconostoc oenos*) حمض L-ماليك (10 غ) إلى حمض لاكتيك (6.7 غ).

$$HOOC{-}CHOH{-}CH_2{-}COOH \rightarrow HOOC{-}CHOH{-}CH_3 + CO_2 \quad (10.20)$$

يضاف إلى ما سبق تتدرك السكريات الباقية والألدهيدات والبيروفات، وبذلك تتطلب المرحلة التالية من المعالجة بالكبريت كمية أقل من SO_2. ويتشجع تكاثر بكتريا حمض اللبن عند رفع الحرارة إلى 20°م وتحريك الخميرة المستقرة.

إن مزج النبيذ هي طريقة مناسبة لإصلاح العيوب وإنعاش النبيذ القديم، وزيادة لون النبيذ الأحمر (خمر المائدة) وتعزيز الرائحة أو تعديل محتوى الحمض، مؤدياً ذلك إلى إنتاج نبيذ متجانس للسوق.

يضاف حمض الطرطر وحمض سيتريك إلى النبيذ ذي الحمض المنخفض الآتي من دول جنوب أوروبا. إن إضافة الجبس أو المعاملة بالفوسفات لتحسين لون النبيذ الأحمر، المستعملة في حالة بعض أنواع النبيذ الجنوبي (من Marsala وMalaga)، تعتمد على أن زيادة اللون يسببها خفض pH باستعمال $CaSO_4$ أو $CaHPO_4$.

6.2.20 التركيب Composition

يختلف التركيب الكيميائي للنبيذ ضمن مجال واسع، ويتأثر بالعوامل البيئية مثل المناخ والماء والتربة، والطراز، والتخزين وتداول العنب والعصير والنبيذ.

من الهام التركيز على مستخلص النبيذ، والكحول، والسكر، والحموض، والرماد، والتانينات، والصبغات الملونة، ومركبات النتروجين، ومواد المكونة للرائحة ضمن إطار تحليل النبيذ. ومن هنا فإن قيمة وجودة النبيذ يتم تقويمها عبر ما يحتويه النبيذ من ايثانول، ومستخلص، وسكر، وكحول، وغلسيرول، وحموض ومواد رائحة سارة. ولذلك مع وجود هذا العدد الكبير من المكونات التي تحدد الجودة فإن تقويم وتصنيف النبيذ ممكن فقط في حالة ضم نتائج التحليل الكيميائي والاختبارات الحسية.

1.6.2.20 المستخلص Extract

يتضمن المستخلص كل المكونات الموجودة في النبيذ التـــي ذكرت أعلاه، ماعدا المركبات الطيارة والقابلة للتقطير. ويوجد كثير من مكونات المستخلص في العصير وقد شرحت ضمن تلك الفقرة، والبقية منتجات نموذجية للاختمار والتدرك. تحوي 85% من مستخلصات النبيذ الأبيض الألمانـــي نحو 20-30غ/ل (المتوسط حوالي 22غ/ل)، بينما تحوي مستخلصات النبيذ الأحمر كمية أعلى، مثال النبيذ الألمانـــي Auslese يحوي نحو 60غ/ل، والنبيذ الحلو الأخر 30-40غ/ل. إن محتويات السكر يمكن معالجتها "المستخلص الخالي من السكر" (مستخلص بالغرام/ل ناقصاً السكريات المرجعة بالغرام/ل زائداً 1غ/ل من الاربينوز وهي سكريات قابلة للكشف في مقياس تعيين الاختزال ولكنها لا تتخمر) هي ذات أهمية في تقويم الجودة.

2.6.2.20 الكربوهيدرات Carbohydrates

الكربوهيدرات الموجودة (0.03-0.5%) في النبيذ كامل الاختمار هي كمية قليلة من الهكسوزات من غلوكوز وفركتوز وبنتوزانات غير قابلة للتخمر. يحتوي النبيذ غير كامل التخمر على تراكيز أعلى من نوعي الهكسوزات، وكمية سخية من الفركتوز بطئ الاختمار. ويبلغ متوسط نسبة الغلوكوز إلى الفركتوز في السكر المتبقي في النبيذ 0.58:1، ولكن هذه النسبة تختلف لحد كبير. أما سكريات البنتوز التـــي توجد في النبيذ المتخمر فتتكون من 0.05-0.13% ارابينوز، 0.02-0.04% رامنوز وكزيلوز بكميات أثار.

3.6.2.20 ايثانول Ethanol

يختلف تركيز الايثانول في النبيذ ضمن مجال واسع. وهو أحد ملامح الجودة (الفقرة 3.3.2.20)، ويدل وجود كحول أعلى من 144غ/ل على إضافة الكحول.

ويمكن تعيين الكحول الآتـــي من السكر المضاف إلى عملية الاختمار وباستعمال مطيافية NMR بدءاً من قياس نسبة نظائر الهيدروجين ^{1}H إلى ^{2}H. وتعتمد هذه الطريقة على حقيقة ان نسبة $^{1}H/^{2}H$ الخاصة في النبات تظهر أيضاً في الايثانول (قيمة R قارن الفقرة 3.4.18)، وهي حوالي 2.24 (سكر الذرة) ونحو 2.70 (سكر الشوندر) وحول 2.45 (النبيذ). إن حد الكشف هو 6-8° Oe لنبيذ غير معروف المصدر وتنخفض إلى 2-3°Oe (وتقابل نحو 0.5% ح/ح ايثانول) عندما لا يعرف عمر ومصدر وطراز العنب.

4.6.2.20 الكحولات الأخرى Other Alcohols

يوجد الميتانول في النبيذ بتركيز شديد الانخفاض (38-200ملغ/ل) ولكنه يوجد بتركيز أعلى في تخمرات التفل نتيجة حلمهة البكتين. وغالباً ما يحتوي البراندي المقطر من التفل 1-2% ميثانول. توجد كحولات أعلى هي كحولات بروبيل وبوتيل وأميل، التـــي تكوّن مع بعضها 99% من الزيت الكحولي في النبيذ. ويوجد كحولات هكسيل، هبتيل، نونيل مع كحولات أخرى منها 2-فينيل ايثانول (حتـــى 150ملغ/ل) بكميات قليلة. ويبلغ متوسط بوتلين غلايكول (2,3-بوتان ديول) 0.7-0.4غ/ل ويأتـــي من تخمر ثنائي أستيل بالخميرة. يوجد الغلسيرول 6-10غ/ل وينشأ من السكريات ويعطي النبيذ قوامه ومذاقه الكامل. ويمكن إيضاح إضافة الغلسيرول عبر تعيين عامل الغلسيرول (GF).

$$GF = \frac{\text{غلسيرول (غ/ل)}}{\text{الكحول (غ/ل)}} \times 100 \qquad (11.20)$$

يتغير المجال الطبيعي للعامل GF في النبيذ بين 8 و10، مادام لم ينتج من مواد واضحة العفن. وتشير القيم فوق 12 إلى الإضافة. هذا وإن الإضافات القليلة المنخفضة من الغلسيرول لا يمكن كشفها بسهولة باستعمال GF. وعندها من المناسب

استعمال MS/GC لاختبار النبيذ لمعرفة المنتجات الثانوية للاصطناع الكيميائي للغليسرول، مثل 3-ميتوكسي بروبان ديول أو ثنائي غليسيرول الحلقي. يوجد السوربيتول بكمية زهيدة ولا يوجد D-مانيتول في النبيذ الجيد ولكن يوجد في النبيذ الفاسد المصاب بالبكتريا وبمستويات تصل حتـــى 35غ/ل.

5.6.2.20 الحموض Acids

يبلغ pH النبيذ بين 2.8-3.8. وفي النبيذ الألمانـــي تبلغ الحموضة القابلة للمعايرة بين 4-9غ/ل (معبر عنها كحمض الطرطر). يؤدي تدرك الحمض وترسب قشدة الطرطر إلى تناقص محتوى الحمض في النبيذ الناضج. يحتوي النبيذ الأحمر عامة حموضاً أقل من النبيذ الأبيض. والنبيذ العائد إلى دول بحر الأبيض المتوسط غالباً هو نبيذ عالي النوعية (Trockenbeerenauslese, Beernauslese) ومنخفض الحموضة. إن حموض النبيذ الآتـــي من العنب هي الطرطر، ماليك، سيتريك بالإضافة إلى الحموض الآتية من الاختمار ومن تدرك الحموض وهي سكسينيك، كربونيك (ثنائي أكسيد الكربون) وحمض لاكتيك وكميات صغيرة من الحموض الطيارة. ويدل وجود حمض الخل وحمض بربيونيك بالإضافة إلى كميات شاذة من حمض لاكتيك على نبيذ مصاب.

يُشكل فطر المُعَنقدة *Botrytis cinerea* حمض غلوكونيك بتركيز يصل حتـــى 2غ/ل في العصير. ولذلك يوجد هذا الحمض في النبيذ المقابل.

6.6.2.20 مركبات الفينول Phenolic Compounds

يحتوي النبيذ الأحمر فينولات بتركيز أعلى مما هو موجود في النبيذ الأبيض (الجدول 15.20). والاستثناء لما سبق هما حمضا جنتيسيك وحمض فيروليك وفي الحقيقة فإن التركيز العالي نسبياً من المركب الأخير هو من خصائص نبيذ Riesling.

تحدث عند نضج النبيذ الأحمر بلمرة عوامل من التانينات (بروأنتوسيانيدين، قارن 2.5.2.1.18) بطريقتين وتغدو غير ذوابة، مؤدياً ذلك إلى تخفيف الطعم القابض. تستمر البلمرة المحفزة بالحمض عبر الكرتبة Carbonation الموضحة في الصيغة 21.18. يضاف إلى ذلك أن بروأنتوسيانيدين تشكل روابط اعتراضية مع الأسيت ألدهيد. الذي يتشكل بالأكسدة اللطيفة للايثانول التـــي تحدث عند تخزين النبيذ الأحمر.

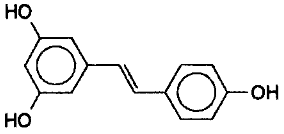
الجدول 15.20: الفينولات في النبيذ الأبيض والأحمر[a]

المركب	نبيذ أبيض	نبيذ أحمر
Gentisic acid	0.15–1.07	0.44–0.046
Vanillic acid	0.09–0.38	2.3–3.7
Ferulic acid	0.05–4.40	0.05–2.9
p-Coumaric acid	1.57–3.20	2.6–4.5
Caffeic acid	1.50–5.20	3.15–13
Gallic acid	0.50–2.80	13–30
cis-Reservatol	<0.10	0.27–0.88
trans-Reservatrol[b]	<0.25	0.71–2.5
cis-Polydatin[c]		0.02–0.68
trans-Polydatin[c]		0.02–0.98
(+)-Catechin	3.8–4.20	60–213
(−)-Epicatechin	1.7–3.8	25–82
Quercetin		0.5–2.6

[a] التركيز في ملغ/ل

[b] مفروق-3,'5,4-ثلاثي هيدروكسي ستيلبين (انظر الصيغة 12.20)

[c] مقرون أو مفروق3,'5,4-ثلاثي هيدروكسي ستيلبين-β-D-3غلوكوزيد-



(12.20)

7.6.2.20 مركبات النتروجين Nitrogen Compounds

تترسب مركبات النتروجين في رواسب العصير لحد صغير وذلك عبر ارتباطها إلى التأنينيات خلال هرس العنب وعصره، ولكن معظمها (70-80%) يستقلب أثناء نمو الخميرة خلال الاختمار. والحموض الأمينية الحرة وبخاصة البرولين (حوالي 200-800 ملغ/ل) وهي مركبات النـــتروجين الرئيسية التـــي تبقي في النبـــيذ. يعد التربتوفان الذي يوجد في العصير بتركيز

الجدول 16.20: مركبات الرائحة في نبيذ Scheurebe وGewurztraminer

مادة الرائحة	التركيز مغ/ل	
	Gewürz-traminer[a]	Scheurebe[b]
Acetaldehyde	1.86	1.97
3-Methylbutylacetate	2.9	1.45
Ethylhexanoate	0.49	0.28
(2S,4R)-Rosenoxide	0.015	0.003
(2R,4S)-Rosenoxide	0.006	
Ethyloctanoate	0.63	0.27
(E)-β-Damascenone	0.00083	0.00098
Geraniol	0.221	0.038
3-Hydroxy-4,5-dimethyl-2(5H)-furanone (HD2F)	0.0054	0.0033
(3S,3aS,7aR)-Tetrahydro-3,6-dimethyl-2(3)-benzofuranone (wine lactone)	0.0001	0.0001
Ethanol	90,000	90,000
Ethylisobutanoate	0.150	0.480
Ethylbutanoate	0.210	0.184
Linalool	0.175	0.307
Ethylacetate	63.5	22.5
1,1-Diethoxyethane	0.375	n.a.
Diacetyl	0.150	0.180
Ethyl-2-methylbutanoate	0.0044	0.0045
Ethyl-3-methylbutanoate	0.0036	0.0027
2-Methylpropanol	52	108
3-Methylbutanol	128	109
Dimethyltrisulfide	0.00025	0.00009
4-Mercapto-4-methyl-pentan-2-one	<0.00001	0.0004
(3-Methylthio)-1-propanol (Methionol)	1.415	1.040
Hexanoic acid	3.23	2.47
2-Phenylethanol	18	21.6
trans-Ethylcinnamate	0.002	0.023
Eugenol	0.0054	0.0005
(Z)-6-Dodecenoic acid-γ-lactone	0.00027	0.00014
Vanillin	0.045	n.a.
Sulfur dioxide	7.3	30

[a] Gewürztraminer، جاف، عام 1992.

[b] Scheurebe شبه جاف، عام 1993.

n.a. غير محلل.

1-30ملغ/ل مع أسيت ألدهيد الآتـــي من الخميرة مركبات طلائع لحمض 1-ميتيل-1,2,3,4-رباعي هيدرو-β-كربولين-3-كربوكسيليك (MTCA). وفي الحقيقة تم تحري وجود MTCA في النبيذ (0-18 ملغ/ل). ويثبط تشكيله (قارن الصيغة 13.20) بـــ SO_2، الذي يقوم بالتقاط السّلفين. وعند التقطير، يبقى MTCA في البقايا ولا يبقى إلا آثار منه في البراندي والويسكي. ولذلك فإن MTCA لا ينحصر وجوده في المنتجات المتخمرة مثل النبيذ، والبيرة ومرق الصويا وإن طلائعة واسعة الانتشار مثلاً في الحليب والجبن والأغذية المدخنة.

8.6.2.20 المعادن Minerals

كمية المعادن في النبيذ أقل مما هي في العصير لأن جزءاً منها يزال بالرواسب على هيئة أملاح حمض الطرطر. يبلغ الرماد في النبيذ نحو 1.8-2.5غ/ل بينما يبلغ 3-5غ/ل في العصير المتخمر. والتركيب المتوسط للرماد كنسبة مئوية هي: K_2O، 40؛ MgO، 6؛ CaO,4؛ Na_2O,2؛ Al_2O_3,1؛ CO_2,18؛ P_2O,16؛ SO_3,10؛ Cl,2؛ SiO_2,1. يبلغ تركيز الحديد (على أساس Fe_2O_3) في النبيذ 5.7-13.4ملغ/ل، ولكن قد يزداد إلى مستوى 20-30ملغ/ل، من خلال إجراءات تصنيع غير ملائمة للعنب.

9.6.2.20 مواد الرائحة Aroma Substances

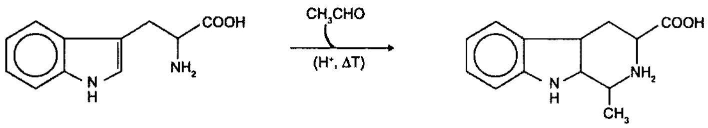
معظم المواد الطيارة في النبيذ التـــي تزيد على 800 مركب يصل تركيزها الكلي 0.8-1.2غ/ل قد استعرفت. وقد وجد في نبيذ Gewürztraminer Scheurebe أن المركبات الموجودة في الجدول 16.20، هي مركبات فعالة في إحداث الرائحة في كل مرة. ويمكن تأكيد ذلك لنبيذ Gewürztraminer في تجربة نموذجية. وإن مزيجاً من مواد صنعية كمركبات للرائحة والطعم وبالتراكيز المعطاة في الجدول 16.20 والجدول 17.20 يعطي الرائحة والطعم الخاص لهذا النبيذ.

الجدول 17.20: مواد المذاق في نبيذ Gewürztraminer Scheurebe

المركب/ أيون	التركيز ملغ/ل	
	Gewürz-traminer[a]	Scheurebe[b]
المجموعة I: حامضة، قابضة		
Acetic acid	280	255
Tartaric acid	1575	1260
Citric acid	875	594
Malic acid	377	4790
Lactic acid	1680	980
Succinic acid	590	480
Oxalic acid	100	<50
γ-Aminobutyric acid	21	23
المجموعة II: حلوة		
D-Glucose	870	13,040
D-Fructose	575	13,500
Proline	760	320
المجموعة III: مالحة		
Chloride	20	135
Phosphate	270	245
Sulfite	35	120
Potassium	1240	1100
Calcium	32	231
Magnesium	55	81
Glutamic acid	54	18
المجموعة IV: مُرة		
Lysine	27	16

[a,b] قارن الجدول 16.20

وقد ميز أن أكسيدي روز المقرون مع 4-ميركابتو-4-ميتيل بنتان-2-أون، التـــي تملك استثنائياً عتبة رائحة منخفضة (قارن 5.2.3.5) على أنهما مركبات رائحة – نوعية خاصة بالطرازين Gewürztraminer Scheurebe. يضاف إلى ذلك أن أثيل أوكتانوات، واثيل هكسانوات، و3-ميتيل بوتيل أسيتات، وأثيل أيزوبوتانوات، وليناليول، و(E)-β-داما سيسينون ولاكتون النبيذ (قارن البنية في 5.2.5) تمتلك قيم رائحة عالية ولكنها مختلفة في نوعي النبيذ السابقين. ويوجد في الجدول 18.20 مركبات رائحة نموذجية. تحتوي بعض أنواع النبيذ الأحمر، مثل النبيذ الآتـــي من عنب Shiraz، على تربين ثنائي الحلقة (–) روتوندون، وهو مركب الرائحة الأساسي في الفليفلة (قارن 1.2.1.1.22). ويبلغ تركيزه (حتـــى 145 نانوغرام/ل) في العينات التـــي تبدي رائحة فليفلة. الايثانول أساسي للرائحة في النبيذ. تزداد عتبة الرائحة لكثير من المواد الطيارة بوجود الايثانول، ومثال ذلك اثيل-2- و-3-ميتيل بوتانوات حيث تزداد بعامل 100 (الجدول 19.20) وبالتالي تؤثر في رائحة النبيذ. وبالمقابل نجد أن شدة سمة الفاكهة تزداد في نموذج لرائحة نبيذ Gewürztraminer عند خفض كمية الكحول. وتنشأ مواد الرائحة جزئياً من العنب (الرائحة الأولى) وجزئياً تتشكل مع الاختمار (الرائحة الثانية). جزء كبير من العنب المستعمل له رائحة حيادية (مثل Burgundy الأبيض وSilvaner وchardonnay. هذا ويوجد أعناب غنية بمواد الرائحة مثل Gewurztraminer وMuscatel وMorio وSauvignon.



13.20)

الجدول 18.20: علاقة نوعية مواد الرائحة في النبيذ بالطرز المزروعة.

المركب	الطراز
Ethyl cinnamate	Muscatel wines
β-Ionone	
Linalool	
Geraniol	
Nerol	
β-Damascenone	Riesling, Chardonnay
cis-Rose oxide	Gewürztraminer
2-*sec*-Butyl-3-methoxypyrazine	Sauvignon
2-Isobutyl-3-methoxypyrazine	
4-Mercapto-4-methylpentan-2-one	Scheurebe

الجدول 19.20: عتبة الرائحة لمركبات الرائحة للنبيذ في الماء (I) وفي 10% (و/و) ايثانول (II).

المركب	قيمة العتبة (مكغ/ل)	
	I	II
Acetaldehyde	10	500
Ethylacetate	7500	7500
Ethyl-2-methylbutanoate	0.06	1
Ethyl-3-methylbutanoate	0.03	3
3-Methylbutylacetate	3	30
Ethylhexanoate	0.5	5
Ethyloctanoate	0.1	2
Acetic acid	22,000	200,000
cis-Rose oxide	0.1	0.2
4-Mercapto-4-methylpentan-2-one	0.0001	0.0006
Wine lactone	0.008	0.01
(E)-β-Damascenone	0.001	0.05
Linalool	1.5	15
Geraniol	7.5	30

يوجد في الجدول 20.20 مجال تراكيز الاسترات التـــي وجدت في عدد كبير من النبيذ الأبيض والأحمر. ولجزء الاسترات تأثير في شدة سمات الفاكهة ضمن بروفيل الرائحة نظراً لشدة اختلافاتها.

الجدول 20.20: الاسترات وثيقة الصلة الحسية الموجودة في النبيذ.

المركب	النبيذ الأبيض مغ/ل	النبيذ الأحمر مغ/ل
Ethyl acetate	0.15–150	9–257
Ethyl propanoate	0–0.9	0–20
Ethyl pentanoate	1.3	5–10
Ethyl hexanoate	0.03–1.3	0–3.4
Ethyl octanoate	0.05–2.3	0.2–3.8
Ethyl decanoate	0–2.1	0–0.3
Hexylacetate	0–3.6	0–4.8
2-Phenylethyl acetate	0–18.5	0.02–8
3-Methylbutyl acetate	0.03–0.5	0–23
Ethyl lactate	0.17–378	12–382

تتأثر كمية وتركيب جزء الأسترات بشدة بظروف الاختمار. فارتفاع الحرارة وانخفاض pH خلال الاختمار ويؤدي إلى انخفاض تركيز الاستر (الجدول 21.20).

الجدول 21.20: تأثير ظروف الاختمار على تشكيل الكحولات العليا والاسترات

درجة الحرارة (م°)	pH	مجموع الكحولات العليا (ملغ/ل)	مجموع استرات الحموض الدهنية (ملغ/ل)
20	3.4	201	10.8
20	2.9	180	9.9
30	3.4	188	7.8
30	2.9	148	5.4

تساهم التربينات بصورة رئيسية في رائحة نبيذ Muscatel، وبصورة أقل في أنواع النبيذ الأخرى. توجد هذه التربينات في العصير بمعظمها بحالة غلايكوزيدات لا رائحة لها، وهي (بشكل ثنائي ومتعدد الأوُل). (قارن 4.2.3.5). وإذا اتخذنا Gewürztraminer كمثال فإن الجدول 22.20 يبين أن تربينات والأسترات والكحولات تزداد بسرعة بالاختمار. يضاف إلى ذلك أن المونوتربينات تزداد أيضاً عند تعتيق النبيذ في أوعية فولاذ لا يصدأ. ونجد أن غلايكوزيدات التربين تتحلمهة بأنزيمات غلايكوزيداز العصير، وتزداد الحلمهة الأنزيمية لهذه الطلائع بالمعاملة الحرارية للعصير وفي pH المنخفض. بالإضافة إلى التغيرات الواسعة للمونوتربينات الفعالة في رائحة النبيذ (أي أكسيد نيرول، هوتري اينول) التـــي تتشكل بالتحلق وإزالة الماء لمركبات ثنائي وبولي هيدروكسي مونوتربينات (مثال قارن 4.2.3.5)، كما في أوكسيد الروز المقرون يمكن أن تتشكل بتحلق المركب - 7,3ثنائي ميتيل أوكتا-6-اين-5,1-ثنائي أول.

الجدول 22.20: تغيرات تراكيز مركبات الرائحة عند إنتاج Gewürztraminer[a]

مركب الرائحة	التركيز (مغ/ل)		
	I	II	III
Ethyl-2-methyl-butanoate	<0.0001	0.0023	0.0026
Ethyl hexanoate	0.0035	0.465	0.345
cis-Rose oxide	0.0011	0.0053	0.011
Linalool	0.0026	0.029	0.043
Geraniol	0.0087	0.035	0.045
3-Methylbutanol	0.440	64.0	61.0
(E)-β-Damascenone	0.00003	0.0063	0.0017

[a] I عصير ناتج بالضغط، II بعد اختمار مالولاكتيك، (4.5.2.20) بعد التعتيق في خزان ستيل.

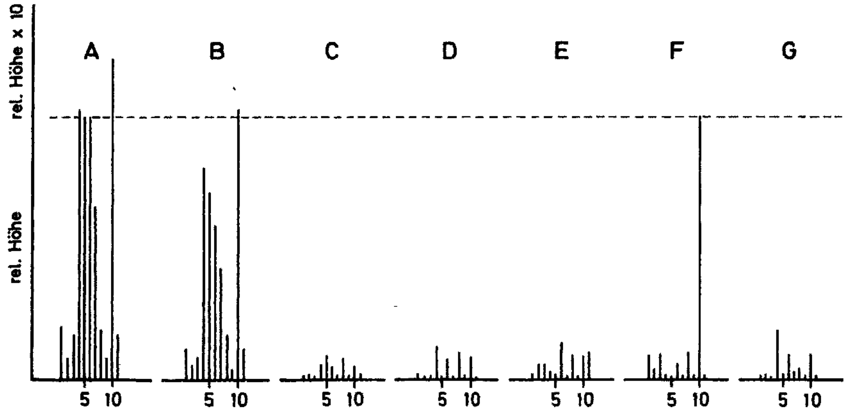
يستخلصُ النبيذ لاكتونَ كيركوس (البنية في 3.2.3.5) عندما يخزن في براميل من البلوط. وتعود الاختلافات في الرائحة مقارنة مع النضج في خزانات الستيل ناتجة من عمليات الأكسدة التـــي تسبب زيادة في الألدهيدات في براميل البلوط كما هي مبينة في الجدول 23.20 لطراز Gewürztraminer ويزداد مركب β-داما سيسينون وفانيلين.

الجدول 23.20: تعتيق Gewürztraminer في خزان ستيل (I) وفي برميل بلوط (II).
تغيرات تركيز مواد النكهة المهمة[a]

المركبات	التركيز (مغ/ل)	
	I	II
Acetaldehyde	1.86	4.32
3-Methylbutanal	<0.001	0.051
3-Methylbutylacetate	2.9	0.450
Methional	<0.0005	0.0099
β-Damascenone	0.00084	0.0028
Guaiacol	0.0036	0.056
Vanillin	0.045	0.335
Quercus lactone	n.a.	0.134

[a] تخزين 14/شهر، n.a: غير محلل.

ومن مركبات الرائحة التـــي تتشكل في تخزين الزجاجات يُذكر 6,1,1-ثلاثي ميتيل-2,1-ثنائي هيدرو – نافتالين (TDN). وبعد إطالة زمن التخزين تتجاوز الرائحة حد العتبة (نحو 20 ميكرغرام/ل ماء) وتساهم في إعطاء مسحة رائحة تشبه الكيروسين إلى بروفيل تغيرات الرائحة وبخاصة في نبيذ Riesling القديم. أما نبيذ Riesling من جنوب أوروبا فيزداد تركيز الرائحة لدرجة أنه عند التعتيق يمتلك طعماً غير سار على الإطلاق حتـــى بعد فترة تخزين قصيرة (علامة كيروسين/بترول، الجدول 24.20). وكنتيجة فإن شدة سطوح الشمس مع الحرارة المرتفعة تتشكل طلائع أشباه الكاروتين بتراكيز عالية نسبياً ثم يتفكك إلى TDN في هذا الطراز.



الشكل 7.20: أحادي التربين في نبيذ طراز عنب، Riesling الأبيض وفي نبيذ من طرز عنب أخرى تباع على أنها Riesling (بحسب *Rapp* وزملائه 1995): A: راسلين أبيض (Rheinpfolz) B: راسلين أبيض (فرنسا) C: Welschriesling (النمسا) D: Welschriesling (ايطاليا) E: Laski Rizling (يوغوسلافيا). F: Riesling وادي الصيد (استراليا). G: Emerald Riesling (الولايات المتحدة). احادي التربينات **1**. اوكسيد مفروق فوران لينالول. **2**. مقرون اوكسيد فوران لينالول. **3**. اوكسيد نيرول. **4**. لينالول. **5**. هوترابنول. **6**. α تربينول. **7**. غير مستعرف. **8**. اوكسيد مفروق بيران لينالول. **9**. مقرون بيران لينالول. **10**. 7,3 ثنائي مثيل اوكتا 5,1 مفروق دايين 7,3 ثنائي أول. **11**. 7,3 ثنائي مثيل-1-اوكتين 7,3 ثنائي أول.

يمكن استخدام نماذج المونوتربينات لتفريق أنواع الطرز عن بعضها. وكمثال يمكن إجراء تمييز واضح بين النبيذ من طراز Riesling الأبيض، والنبيذ المصنوع من طرز أخرى من العنب التـــي تباع على أنها Riesling. وكما يبين الشكل 7.20 فإن تراكيز مونوتربينات (وبخاصة لينالول، هوترينول، α-تربينول، 7,3-ثنائي ميتيل أوكتا5,1,-ترانس، ثنائي دين-7,3-ديول) في Riesling الأبيض، هي أعلى مما هي موجودة عليه في أنواع Riesling الأخرى.

إن ميتوكسي بيرازين (الجدول 18.20) في تراكيز 10-20 نانوغرام/ل هي من خصائص نبيذ Sauvignon. وهي مواد فعّالة في إعطاء رائحة بصورة استثنائية (قارن 7.1.3.5) وتعطي سمة فليفلة ضمن بروفيل الرائحة.

الجدول 24.20: عيوب الرائحة في النبيذ.

السبب	مواد الرائحة الأساسية	عيب الرائحة
بكتيريا مع حمض اللبن مع خميرة من جنس *Brettanomyces*	2-Ethyl-3,4,5,6-tetrahydropyridine, 2-acetyl-3,4,5,6-tetrahydropyridine, 2-acetyl-1,2,5,6-tetrahydropyridine	علامة فأرية
خصائص الطراز	4-Hydroxy-2,5-dimethyl-3(2H)-furanone (HD3F): >1500 µg/l	علامة فريز
مناخ عمليات ميكروبية	4-Vinylphenol + 4-vinylguaiacol: >800 µg/l	علامة طبية
عمليات ميكروبية، مناخ	4-Ethylphenol + 4-ethylguaiacol: >400 µg/l	طبية، خشبية، دخانية حلو حصان
مناخ جنوبي تركيز عالي للكروتينويدات في خمر Riesling	1,1,6-Trimethyl-1,2-dihydro-naphthaline (TDN): >300 µg/l	علامة كيروسين/بنزول
Fermentation	Hydrogen sulfide	Boecker
تلوث خلال تخزين النبيذ	2,4,6-Trichloroanisole, geosmin, 2-methylisoborneol, 1-octen-3-one, 4,5-dichloroguaiacol, chlorovanillin	مذاق فلين/علامة تعفن
تفاعلات شدة في النبيذ	2-Aminoacetophenone: >0.5 µg/l	علامة تعتيق غير نموذجية علامة نفتالين، علامة ثعلب علامة هجين

7.2.20 الفساد Spoilage

تنعكس عيوب النبيذ، كما في البيرة، بمظهرها ورائحتها ومذاقها، وإذا لم يسيطر عليها تؤدي إلى فساد كامل. ويكتفي هنا بإعطاء الخطوط العامة لعيوب النبيذ لأن الشرح الوافي يخرج على مجال هذا الكتاب.

من الهام الانتباه إلى الاسمرار الراجع إلى حدوث تفاعلات أكسدة لمركبات الفينول الموجودة في النبيذ الأحمر التـــي يمكن أن تؤدي إلى تلبد (تندف) كامل الأصبغة. ويساهم في هذه الدكانه في اللون تفاعلات كيميائية مؤكسدة وتفاعلات أنزيمية (بولي فينول أوكسيداز). أن حمض الكبريتـــي هو العامل المفضل لمنع الاسمرار. وعندما يصاب النبيذ بالاسمرار يمكن تخفيف اللون بالمعاملة بالفحم النباتـــي النشيط، وهذا الفحم يزيل أيضاً عيوباً أخرى مثل مذاق الهرس أو طعم حبات العنب المتعفنة. يحدث الحديد عكراً (معلقات رمادية أو بيضاء) تظهر على هيئة ضباب خفيف أو تغييم وتتكون بمعظمها من فوسفات الحديد ($FePO_4$)، وتتشكل من أكسدة مركبات الحديدي الموجودة في النبيذ. وعند تكوين هذه الغيمات يشترك البروتين والتانين والبكتين لبنائها (ويتكون معلقات سوداء). وتعتمد ما يسمى بالمعلقات النحاسية أو العكر على تشكيل Cu_2S ومركبات أخرى من النحاس أحادي التكافؤ. وتنشأ من أيونات Cu^{+2} الموجودة في النبيذ التـــي تُرجع بوجود زيادة من SO_2. هذا ويضم الجدول (21.20) عيوب الطعم الأخرى، ونرى أنها يمكن تقسيمها إلى:

- العيوب الناتجة من طراز العنب (سمة الفريز، سمة الثعلب).
- العيوب الناتجة من الاختمار والمتسببة من عمليات ميكروبية أخرى (مثل، boeckse، سمة دوائية، سمة الفأر).

- العيوب المتشكلة خلال خزن النبيذ وتعتيقه في براميل الخشب أو من خلال التلوث (أي تشكل سمة الفلين، سمة تعفن، سمة الكيروسين، سمة تعتيق غير مألوفة).

تُكشف السمة الدوائية عندما تتشكل الفينولات الواردة في الجدول 24.20 بتراكيز زائدة نتيجة هدم وتدرك حمض فيروليك وحمض باراكوماريك. وقد لوحظت هذه الرائحة بصورة خاصة في طرز Kerner عندما يكون العنب قد تعرض بشدة إلى أشعة الشمس.

أما سمة التعتيق غير العادية (الجدول 24.20) فتنتج خلال الأجهادات أثناء نضج حبات العنب. فالجفاف وانخفاض امتصاص النتروجين مع وجود مردود كبير يمكن أن يؤدي إلى تشكيل رائحة غير مرغوبة من 2-أمينو أسيتوفينون خلال الاختمار.

وتُسبب ما يسمى "boeckser" من رائحة كبريت الهيدروجين. وأكثر عيوب الرائحة كرهاً عليها وعدم مسرة رائحة التعفن والخميرة المسماة "boeckser" (= ميركابتان) التـــي تبقى لزمن طويل، وسببها مركب اثيل ثيول، الذي يمكن أن يزال بالفحم النشيط. ويتشكل هذا المركب من مركبات الكبريت الطيارة الناتجة من الكبريتيت التـــي ترجع إلى H_2S بالخميرة، وبعدها تتفاعل مع الايثانول لتشكل اثيل ثيول. ومن عيوب الطعم الشاذه والتـــي يعترض على وجودها هي طعوم الفلين وتسببها مركبات الرائحة الموجودة في الجدول 24.20 ومركب 6,4,2-ثلاثي كلوروأنيسول، الذي يساهم في إعطاء نكهة الفلين إذا كان تركيزه أعلى من 15-20 ميكروغرام/ل. ويمكن أن يسبب جيوسمين، 1-أوكتين-3-أون، 5,4-ثنائي كلورو غوايكول وكلورو فانيلين نكهات غير محببة عفنة.

ويوجد فساد تحدثه خمائر من أنواع المُبيِّضَة *Pischia Hansenula* (*willia*)، (*Mycoderma*) *candida*. وتوجد أيضاً أحياء دقيقة أخرى تدخل في تشكيل نبيذ لزج عفنـــي، خيطي، ذي نكهات كريهه. والفساد البكتيري يدخل ضمنه بكتريا حمض الخل أو حمض اللبن وفي هذه الحالة فإن حموضة الخل وحمض اللاكتيك قابلة للكشف. وهذا الفساد قد يترافق عادة مع اختمار المانيتول الذي يعطي كميات مانيتول.

ويتحول حمض سوربيك إلى 2-اثيكوسي-5,3-هكساداي اين بتخمر غير متجانس تقوم به بكتريا حمض اللبن، وعندما يصل تركيز الناتج إلى 0.1 ملغ/ل يعطي رائحة جيرانيوم. ويلاحظ رائحة الفأر، أحياناً في نبيذ الفاكهة والتوتيات وبأقل تواتراً في نبيذ العنب.

ويعتقد أن رباعي هيدروبيريدين الموجود في الجدول 24.20، الذي ميز أيضاً على أنه مكون نكهة هامة في الخبز المحمص (قارن 2.3.3.4.15) يساهم في السمة الفأرية. ويمكن للأحياء الدقيقة في النبيذ أن تشكل هذه المركبات السابقة. ويلاحظ ان النبيذ الأحمر، وبخاصة النبيذ الذي يعانـــي من نقص في لونه الأحمر، يظهر تغيرات محدثة بالأحياء الدقيقة. تنعكس في زيادة كبيرة في الحموض الطيارة وتدرك حمض الطرطر والغلسيرول. أما الطعم المر في النبيذ الأحمر فيسببه بكتريا، عفن وخميرة. وعادة ما يكون الطعم المر في النبيذ الأحمر نتيجة لتحول الغلسيرول إلى ثنائي فينيل غلايكول. يظهر إن التغيّم في النبيذ الأحمر فيظهر يعود إما إلى الفساد البكتيري وإما الفساد من الخميرة أو لأسباب فيزيائية لوحدها، مثل ترسب قشدة الطرطر. والعيب الأخير يحدث غالباً في الخمرة المعبأة في زجاجات. وسبب ترسب قشدة الطرطر هو حالة فوق الأشباع للملح في المحلول، ويبدو أن هذا أيضاً حالة نواتج التفاعلات بين البروتين والتانينات. ففي وجود فوق الإشباع فإن الراسب يكون ضباب خفيف ناعم الدقائق صفراء – رمادية. أما التغيم فيسببه أملاح حمض موسيك.

8.2.20 نبيذ حلو مسكر (لوكير) Liqueur Wines

إن نبيذ لوكير (وأسمه القديم نبيذ العُقبَة)[1]، مقابلة مع النبيذ، لا يُعمل كلية من العنب أو العنب المهروس أو عصير العنب. ويصل محتواه من الكحول على الأقل إلى 15% حجماً وفي الأغلب يصل إلى 22% حجماً. وتتبع طريقتان مختلفتان في إنتاجه، تتوحد جزئياً فيما بينها:

- *نبيذ لوكير مركز*، وينتج من اختمار عصر العنب المركز، وهو غنـــي جداً بالسكر (مأخوذ من عنب مجفف) أومن إضافة مركز عنب إلى نبيذ.
- *نبيذ لوكير خليط مثال* (Malaga/Sherryl، Madeira/portwine، Marsala، Samos) ينتج من عصير مختمر جزئياً مع إضافة الكحول أو مخلوط ثخين من العصير. تؤدي إضافة الكحول إلى وقف الاختمار.

يعطي الجدول 25.20 محتويات نبيذ العُقبة من السكر والكحول والمستخلص.

يُحتاج إلى 2-5 سنوات على الأقل لصناعة نبيذ العُقبة. ففي إنتاج الشيري يخزن النبيذ في أوعية مملوءة جزئياً، أي في وجود زيادة من الهواء، حيث تتطور خميرة زهرية على سطح النبيذ على هيئة طبقة رقيقة تغطي سطح النبيذ (خميرة الشيري) (نبيذ اسبانـــي). وتعود رائحة الشيري النموذجية إلى ظروف الإنضاج الهوائية. وخلال ذلك يزداد تركيز المركبات الآتية على حساب الكحول والحموض الطيارة: ايثانال، أسيتال، استرات، سوتولون (قارن 3.1.3.5)، 3,2-بوتيلين غلايكول. ففي إنتاج نبيذ البورت (بيرة داكنة) يسحب النبيذ قبل نهاية الاختمار إلى برميل خشبـــي ويُغنَـــى بقطارات النبيذ. وتعاد عملية الإغناء عدة مرات حتـــى يتم الوصول إلى مستوى الكحول المطلوب. سوتولون هي مادة الرائحة الرئيسية في نبيذ البورت. وعتبة رائحتها في هذا النبيذ هي 19ميكروغرام/ل. يزداد تركيزها خطياً خلال التخزين، حيث يحتوي نبيذ البورت المخزن لمدة سنة نسبة 5 ميكروغرام/ل والمخزن لمدة 60 عاماً 958 ميكروغرام/ل من سوتولون.

الجدول 25.20: تركيب لوكير النبيذ.

	الخلاصة	الكحول (غ/ل)	السكر (غ/ل)	غليسيرول (غ/ل)	الحموضة القابلة للمعايرة (غ/ل)
Malaga	159.2	143.4	135.8	5.0	5.3
Portwine	67.6	166.5	47.0	2.8	4.5
Madeira	129.0	149.5	107.5		
Marsala	81.0	150.4	52.2	6.2	5.9
Samos	119.0	152.0	82.0	7.5	6.8
Tokay essence	257.5	84.4	225.3	4.1	6.5
Rheingauer top quality	140.6	107.7	99.4	14.3	10.2
Pfaelzer (Palatinate) top quality	171.6	86.7	121.3	10.5	11.6
Sauternes top quality	127.8	101.2	82.7		0.3

[a] يعبر عنها كحمض الطرطر

9.2.20 النبيذ الفوار Sparkling Wine

لقد دلت الخبرة أن ثانـــي أكسيد الكربون يمنح النبيذ خصائص واخزة ولكنها منعشة ومحببه، كما جاء ذلك في النبيذ الطازج. ومن هنا فإن إنتاج شكل من النبيذ المكرر، المغنـــي بثنائي أكسيد الكربون (النبيذ الفوار) قد طور واستعمل في بداية القرن الثامن عشر، وانطلق من منطقة شامبانيا في فرنسا (خمر شامبانيا).

---

[1] حلوى أو فاكهة يُختم بها الطعام.

1.9.2.20 الاختمار في الزجاجات (طريقة شامبانيا) Bottle Fermentation (*"Méthode Champenoise"*)

يستعمل في إنتاج النبيذ الفوار نبيذ حديث مختار من مناطق مناسبة ويتصف بأن اختمار عصير عنبه تم في براميل خشبية تعطي نكهة طازجة فاكهية الانطباع ومرغوبة. وإن مزج النبيذ من مناطق مختلفة، وغالباً ما يتم مع النبيذ الأقدم، يهدف إلى الحصول على منتج نهائي متجانس. وبهذه الطريقة فإن النبيذ المنقىّ يتحول إلى شراب فوار عبر اخضاعه إلى تخمر ثانوي، حيث يضاف السكر (20-25غ/ل إلى النبيذ مع مزرعة خميرة نقية، لهدف الحصول على كمية الكحول نهائية مرغوبة وهي 108-85غ/ل، وضغط ثانـــي أكسيد الكربون 4.5 بار في الدرجة 20°م. ولهذا الغرض يختار نوع خاص من الخميرة تتصف بكونها قوية التخمر وغير حساسة لثانـــي أكسيد الكربون، ويمكن أن تترسب على شكل راسب متماسك ومحبب بعد انتهاء الاختمار.

يعبأ النبيذ الناتج في زجاجات بطريقة تترك فراغاً رأسياً صغيراً من الهواء وتسد بفلينة طبيعية أو بلاستيكية، أو غالباً ما تغلق بسدادة فلينية تُشد بمقابض معدنية حول عنق الزجاجة. توضع الزجاجات مصطفة ضمن القبو في درجة الحرارة العادية (12°-9م). ويتطلب الاختمار الثانوي بضع أشهر، بينما يستمر تجمع غاز الكربون لمدة أطول، ربما حتـــى 3-5 سنة. وخلال هذا الوقت يرتفع إلى حد بعيد ضغط ثانـــي أكسيد الكربون. يصنف النبيذ الفوار في فرنسا اعتماداً على الضغط، ذو ضغط عالٍ "grand mousseux" (4.5-5 بار)، ضغط متوسط "mousseux" (4-4.5 بار)، ضغط منخفض (أقل من 4 بار) "crement".

وفي هذه المرحلة يكون النبيذ الفوار قد أصبح جاهزاً لإزالة الخميرة منه، حيث يعاد اصطفاف الزجاجات رأساً على عقب. بعدها تخلط المحتويات مرات عديدة حتـــى تغدو الخميرة مبعثرة وتستقر على السدادة. بعد 6-8 أسابيع توضع الزجاجات عمودية وتزال السدادة باستعمال كماشه. حيث يتم التخلص من الخميرة بالضغط الناشئ من داخل الزجاجة. وحتـــى يمكن تبسيط خطوة الإنتاج هذه، التـــي تعد أعقد خطوة، يجمد عنق الزجاجة إلى نحو الدرجة −20°C وتُقسَرُ الخميرة على الخروج كقطعة ثلج. لقد ادخل إلى خطة الإنتاج نظام نقل لتجاوز الوقت المستهلك الزائد، والكلفة، وفقد النبيذ، مع المشكلات الأخرى الناشئة من إزالة الخميرة من الزجاجات. وفي هذا الخط يفرغ النبيذ الخام الذي تم اختماره في الزجاجات في خزان، ثم يرشح النبيذ تحت الضغط إلى زجاجات التصدير. وقد يدعم النبيذ الخالي من الخميرة والفوار (النبيذ الجاف) بالنبيذ الحلو، اعتماداً على طلب السوق، وتوضع سدادات فلين تشد باسلاك ويترك فراغ رأسي بحجم 15مل، ولزيادة تجميع CO_2 يحتاج النبيذ الفوار إلى تخزين لمدة 3-6 أشهر إضافية.

2.9.2.20 عملية الاختمار في الخزان Tank Fermentation Process (*"Produit en Cave Close"*)

معظم إنتاج النبيذ الفوار يتم الآن بإجراء الاختمار في خزانات ستيل مبسترة بدلاً من إجرائه في الزجاجات، وتبسيطاً للإجراءات التقليدية وتخفيضاً لتكاليف الإنتاج. بعدها يتم ترويق النبيذ المشبع بثانـــي أكسيد الكربون وترشيحه ثم تبريده جيداً وتعبئته. تجري عملية الاختمار تحت ضغط حوالي 7 بار ولمدة 3-4 أسابيع.

3.9.2.20 عملية الكربنة Carbonation Process

تعنـــي عملية الكربنة إشباع النبيذ بثانـــي أكسيد الكربون الاصطناعي بدلاً من CO_2 الطبيعي الذي ينتج خلال عملية الاختمار، وبصورة تشبه هذه العملية ما يتم من كربنة المياه المعدنية. ومن الطبيعي أن تحذف عملية الاختمار الثانوية وإضافة السكر وإزالة الخميرة، بينما التحلية باللوكير ووضع السدادة المثبتة بأسلاك تبقى كما هي. أما نبيذ بيرل وهو أيضاً مضاف إليه صناعياً غاز CO_2 بضغط محدد يصل إلى 2.5 بار مقارنة بنبيذ سكت sekt.

4.9.2.20 الأنواع المختلفة للنبيذ الفوار Various Types of Sparkling wines

يحصل على الشامبانيا بالطريقة التقليدية التـــي تتم في الزجاجة حيث يختمر النبيذ الآتـــي من العنب الفرنسي الذي ينمو في منطقة شامبانيا. والنبيذ المنتج في هذه المنطقة هو الوحيد الذي يباع تحت اسم شامبانيا. يسمى النبيذ الألمانـــي الفوار بـــ Schaumwein ويباع عادة على شكل Sekt، أما الأيطالي من هذا النوع من النبيذ فإسمه Spumante والبرتغالي والأسبانـــي Espumante.

اعتماداً على محتواه من السكر المتبقي (غ/ل) يصنف النبيذ الفوار الألمانـــي سكت على أساس نبيذ غير حلو ممتاز (brut) (0-6) ، ونبيذ غير حلو (0-15)، شديد الجفاف (12-20)، جاف (17-35)، شبه جاف (35-50) أو لطيف (50 <). أما النبيذ الفوار للسكريين فيحلى بالسوربيتول. يصنع النبيذ الفوار من الفاكهة والتوتيات (التفاح، أجاص، التوت الأحمر والأبيض، وأنواع أخرى من التوت)، والعملية هي التـــي وُصفت في عملية الكربنة.

10.2.20 المشروبات الشبيهة بالنبيذ Wine-Like Beverages

يعطي الجدول 26.20 تركيب منتجات شبيهة بالنبيذ.

الجدول 26.20: تركيب بعض المشروبات المشابهة للنبيذ[a]

المشروب	الكحول	الخلاصة	الحموض[b]	السكر	المعادن
Apple cider	58.4	23.4	3.8+	1.7	2.8
Cidre	51.0	29.7	2.8+	10.4	2.6
Pear wine	49.3	53.7	6.5+	9.0	4.1
Red currant cider	62.1	39.8	18.6*	1.8	4.0
Gooseberry cider	96.3	78.6	7.5*	55.8	1.8
Sour cherry cider	101.4	62.7	11.7*	3.8	3.61
Malt wine	70.6	24.5	4.6+	4.9	1.36
Malton sherry	123.0	115.2	8.1+	55.9	2.3
Mead	51.4	242.4	3.9+	208.0	1.34
Sake	121.2	28.6	5.7+	5.5	1.0

[a] النتائج غ/ل.
[b] حسبت الحموض كحمض ماليك (+) أو حمض ليمون (*)

1.10.2.20 نبيذ الفاكهة Fruit Wines

يُصنع نبيذ الفاكهة من عصير الفاكهة الآتية: التفاح، الأجاص، الكرز، الخوخ، الدراق، الكشمش الأحمر، الكشمش الشائك عنب الدب التوت البري وتوت العليق والرواند الصينـــي وتُستعمل على العموم في تصنيع هذه العصائر نفس الطريقة التـــي تستعمل في صناعة نبيذ العنب. يضغط هريس التفاح والأجاص أولاً لإخراج العصير الذي يتم اختماره، بينما يتم تخمير هريس التوتيات مباشرة حتـــى يمكن استخراج الأصبغة الموجودة. ويكبت الاختمار الطبيعي بالتلقيح بمزرعة خميرة نقية (خميرة اختمار بارد). وتزداد شدة اختمار هريس التوتيات، بإضافة كميات صغيرة من أملاح الأمونيوم، لأن بها نقصاً بالنتروجين ويضاف حمض اللبن (3غ/ل) إلى العصائر التـــي ينقصها الحمض، مثل عصير الأجاص، حتـــى يمكن تحقيق سائل اختمار صاف، ويضاف السكروز على الأغلب إلى عصير الفاكهة والتوتيات لتخفيف الحموضة. على أي حال يجب رفع المردود والجودة للفاكهة التفاحية وذلك بمزج 9 أجزاء من بقايا الفاكهة مع جزء واحد من الماء وإضافة السكروز لرفع كثافة العصير إلى 55 درجة Oechsle.

يُنتج نبيذ الفاكهة صناعياً في عدد من الدول، ومثال نبيذ التفاح الذي يُسمى في فرنسا Cider وكذلك في UK وUSA، ويُعرف نبيذ الأجاص باسم Poire في فرنسا. في ألمانيا يُصنع النبيذ على طول نهر Mosel حول فرانكفورت وفي مقاطعة Baden–Wuerttemberg، وهو مشروب شعبـــي ويسمى عامة "عصير سادة".

2.10.2.20 نبيذ المولت (الميد[1]) Malt Wine; Mead

يُصنع نبيذ المولت من خلاصة المولت المخمرة (خلاصة المولت الساخنة لكامل دقيق المولت). ويصنع نبيذ Malton بالطريقة ذاتها، وما عدا أن السكروز يضاف بمعدل 1.8 مرة من كمية المولت حتـــى يمكن زيادة السكر والكحول في النبيذ. يُحمض بعدها السائل المتخمر بفعل بكتريا حمض اللبن (0.6-0.8% حمض اللبن في التركيز النهائي). ويوقف التخمر الحمضي بتسخين السائل المتخمر إلى 78°م، بعدها يلقح بمزرعة خميرة نقية ويخمّر حتـــى يصل مستوى الكحول إلى 10-13%. والشراب المتكون له خصائص نبيذ العُقبة، ولكنه يختلف بمحتواه العالي من حمض اللبن ونكهة خلاصة المولت. أما Mead فهو مشروب كحولي مصنوع من العسل المختمر والمولت والبهارات، أو من العسل فقط والماء (ليس أكثر من 21 ليتر ماء في كغ عسل). ويستهلك Mead في أوروبا منذ زمن طويل وحتـــى اليوم لا يزال يستمتع به من بين جميع أنواع مشروبات النبيذ في أوروبا الشمالية والشرقية.

3.10.2.20 المنتجات الأخرى Other Products

توجد منتجات تشبه النبيذ وتشمل نبيذ التمر والصبار agave، ونبيذ القيقب ونبيذ التمر الهندي والساكي، وهو مشروب كحولي يابانـــي ويصنع من اختمار الرز، ويشابه الشيري ويشرب ساخناً.

11.2.20 المشروبات المحتوية على النبيذ Wine-Containing Beverages

تصنع المشروبات التـــي تحوي النبيذ من نبيذ لوكير أو نبيذ فوار ولذلك فهي مشروبات كحولية.

1.11.2.20 الفيرموث[2] Vermouth

أنتج الفيرموت في نهاية القرن الثامن عشر في إيطاليا، في مدينة "Vermauth di Torino" وبعدها في هنغاريا، وفرنسا، وسلوفينيا، وألمانيا. ولإنتاج الفيرموث يستخلص خشب افنستين (خشب الدودة) (*Artemisia absynthium*) بالنبيذ أو العصير المخمر، أو يصنع من إضافة مركزات خلاصات هذا النبات إلى النبيذ. وتضاف أعشاب وتوابل كالبذور، قشور، أوراق، جذور، كما هي الحال مع الزعتر، والجنطيانا gentian، والأُقُورون Calamu (نبات عطري الجذور) ونبات العَلَم الحلو.

2.11.2.20 النبيذ العطري Aromatic Wines

وهذا النوع من النبيذ مشابه لنبيذ فيرموث المستخدم كمقبل، ويُنكه بإضافة أعشاب مختلفة وتوابل، ومثال عليها النبيذ المنكهه بالزنجبيل.

3.20 الكحوليات (الأرواح) Spirits

1.3.20 مقدمة Foreword

المشروبات الروحية والشراب الكحولي (Liquor) هي مشروبات كحولية فيها نسبة عالية من الكحول التـــي حصل

---

[1] الميد: شراب مخمر يعد من عسل ومولت وخميرة.

[2] الفيرموت: ضرب من النبيذ.

عليها من تقطير سوائل سكرية مختمرة، ومثالها النبيذ المقطر (براندي)، ونبيذ حلو مسكر، ومستخلصات البنش Punch والشراب الممزوج الذي يحتوي الكحول. ويوضح الجدول 20-27 مقارنة بين استهلاك المشروبات الروحية والبيرة والجعة في بعض الدول.

2.3.20 ليكر (الشراب الكحولي المقطر) Liquor

يشمل مصطلح ليكر Liquor على جميع السوائل حتــى الكحول النقي التــي يحصل عليها من الاختمار ثم التقطير. بعض أنواع ليكر تحوي مواد منكهة.

1.2.3.20 الإنتاج Production

يتم إنتاج الليكر بإزالة الكحول من السوائل التــي تحوي الكحول بالتقطير. وقد تحتوي مباشرة مثل هذه السوائل على الكحول، أو ينتج كحولها من اختمار هريس يحتوي السكر. ويحتوي الهريس مختلف أنواع السكريات القابلة للاختمار (D- غلوكوز، D-فركتوز، D-مانوز، D-غالاكتوز)، أو سكريات ناتجة من حلمهة مسبقة للسكريات الثنائية أو أوليغو السكر (سكروز، لاكتوز، رافينوز، جينتيانوز، مليسيتوز... الخ) أو عديد السكريد. المواد الخام الأولية هي:

- سوائل تحوي كحولاً (نبيذ، بيرة، نبيذ فاكهة، حليباً متخمراً).
- مصادر تحوي السكر، مثل سكر القصب أو الشوندر، مولاس، منتجات الفاكهة، تفل الفاكهة، الشرش، خلاصة التمر والأجزاء الغنية بالسكر من النباتات الاستوائية.
- نشا وانيولين الموجودان في المواد الأولية (فاكهة، حبوب، بطاطا، بطاطا حلوة، كاسافا، تابيوكا، هندباء).

الجدول 27.20: استهلاك الفرد من الكحول وفقاً لنوع المشروب وفي عام 2003

الدولة	الكحوليات	النبيذ	البيرة	المجموع
لوكسمبورغ	1.6	6.7	4.3	12.6
هنغاريا	3.5	3.9	4.0	11.4
جمهورية التشيك	3.8	1.0	6.2	11.0
ايرلند	2.0	2.7	6.1	10.8
ألمانيا[a]	1.0	2.6	5.6	10.1
اسبانيا	2.4	3.2	4.4	10.0
المملكة المتحدة	1.8	2.2	5.6	9.6
الدنمارك	1.1	3.5	4.9	9.5
فرنسا	2.4	4.9	2.0	9.3
النمسا	1.4	3.2	4.7	9.3
سويسرا	1.6	4.1	3.3	9.0
سلوفاكيا	3.5	1.2	3.8	8.5
ليتلاند	6.1	0.5	1.5	8.1
اليونان	1.6	3.4	2.7	7.7
السويد	0.9	1.7	2.3	4.9

[a] عام 2004.

يتم تحويل المواد التــي تحوي النشا إلى سكريات بإضافة المولت (مولت أخضر أو مولت مجفف بالتنور) أو إضافة أميلازات ميكروبية، مثل فطر الرشاشية السوداء أو الرشاشية الرزية. وتنجز عملية الأختمار بالسكيراء الجعوية *Sacchoromyces Carevisiae* التــي تحول السكروز مع الهكسوزات (غلوكوز، غالاكتوز، مانوز، فركتوز). ويمكن اختمار

مواد أخرى باستعمال (saechuromyces uvarum) (رافينوز) و(*Kluyveromyces fragilis*)، (لاكتوز) و(انيولين) (*Kluyveromyces marxianus*). وتتم عملية التقطير بطرق مختلفة اعتماداً على المصدر وعلى نوع المنتج النهائي المرغوب. فمن أجل تقطير الرم والعرق وبراندي الفاكهة والحبوب، والبراندي من النبيذ ويستعمل جهاز تقطير بسيط لغاية الحصول على المتقطرات التـــي تحوي منتجات أخرى من الاختمار بالإضافة إلى الكحول، أو تلك المتقطرات التـــي تحوي مواد نكهة عطرية للمواد الأولية التـــي تم اختمارها. وتشمل هذه المواد العطرية كحولات، استرات، ألدهيدات، حموضاً، وزيوتاً عطرية، وسيانيد الهيدروجين. وإعادة التقطير ضرورية للحصول على متقطرات غنية بالكحول. أما في إنتاج الكحول المطلق أو النقي فإن المنتج النهائي خالٍ من المواد الأخرى خلاف الكحول.

2.2.3.20 إنتاج الكحول Alcohol Production

ينتج الكحول المستعمل للمشروبات بصورة رئيسية من البطاطا والحبوب والمولاس. ويستعمل للاختمار خميرة التقطير، الخاصة في بيئة الاختمار القمي (قارن 1.2.3.20). والخميرة المستعملة شديدة الاختمار متحملة لدرجات الحرارة (≤ 43°م) ومقاومة للحمض والكحول، وذلك لأن الاختمار يستمر في هريس غير معقم في درجة حرارة عالية وتنمو الخميرة في هريس محمض بحمض اللبن أو حمض الكبريت (pH 9.5-5.5). يضاف إلى أن عملية التحول إلى السكر يستعمل فيها المولت الذي يحتوي أساساً على β-أميلاز وα-أميلاز ميكروبية شديدة الفعالية. هذا وأن المولاس لا يحتاج إلى عملية تحول إلى سكر. يبرد الهريس الذي جرى عليه تحول السكر إلى الدرجة 30°م بعدها يلقح ببادىء خميرة نمت في بيئة هريس فيها حمض الكبريت أو حمض اللبن أو تلقح مباشرة بخميرة التقطير، وبعد مضي 48 ساعة على الاختمار يبلغ مستوى الكحول 6-10% بالحجم من الهريس وعندها يتم تقطير الكحول الخام مع مكونات طيارة أخرى وتتم هذه الخطوة مع خطوة التكرير التالية للكحول الخام بعمليات مستمرة.

ولتسهيل إزالة زيت الكحول يقطر الكحول الخام إلى 15% بالحجم قبل إجراء التكرير ويحصل على مركب رئيسي من عمود عملية التكرير تبلغ نقاوة الايتانول فيه 96.6% بالحجم، ويستعمل في إنتاج مشروبات مدعمة بالكحول. ويوجد في القطفة الأولى من القطارة الناتجة كميات كبيرة من أسيت الدهيد، ميثانول واستيرات منخفضة درجة الغليان، بينما معظم القطفة الأخيرة تحتوي على زيت الكحول وكحولات عليا وفورفورال واسترات. وهذه القطفة تجمع مع القطفات الوسطية لإعطاء الكحول التقنـــي. يحصل على زيت الكحول بمعدل 0.1-0.51 ليتر لكل 100 ليتر كحول ويستعمل في أغراض تقنية. أما المتبقي من التقطير (Wash أو Stillage) فيستعمل كعلف للحيوان. يبلغ مردود الكحول من 100 كغ من نشا هريس 62-64 ليتر، أي يعطي 89% من المردود النظري.

يتم تمسيخ الكحول التقنـــي أو يجعل طعمه مراً لمنع استعماله بغير الأغراض التقنية، أي للشرب. ويُمسخ الكحول المستعمل للاحتراق بإضافة مزيج من ميتيل اتيل كيتون وبيريدين، أما الكحول الصناعي فيضاف إلى مذيبات أخرى مثل أثير البترول وكافور وثنائي اتيل أثير وصبغات.

3.2.3.20 ليكر من النبيذ، والفاكهة، والحبوب وقصب السكر
Liquor from Wine, Fruit, Cereals and Sugar Cane

تملك هذه المشروبات مذاقاً مميزاً ورائحةً وتحوي على الأقل 38% ايثانول بالحجم، وتسمى ليكر حقيقي أو أصلي أو طبيعي. تحوي القطارة الناتجة من تقطير إفرادي محتويات منخفضة من الكحول وتحتوي مكونات الرائحة والمذاق للمواد التـــي بدأ فيها (حب خام خشن، أو طعم خشن خام كطعم ليكر العرعر- جن). إن الهدف النهائي من إنتاج الليكر هو جمع معظم

مواد الرائحة والعطور الخاصة النوعية المرغوبة (الأسترات والزيوت العطرية)، أو لتطويرها (سيانيد الهيدروجين، منتجات الاختمار زيت الخميرة) باستعمال منتجات هرس ملائمة واختيار طرائق الاختمار والتقطير المناسبة. ويملك الليكر المقطر الطازج مذاقاً قاسياً حارقاً ورائحة غير محببة، ولكن تتحسن بالتعتيق، الذي يُعطيها نكهة ورائحة جديدة ومرغوبة. ولذلك فإن تعتيق الليكر على جانب كبير من الأهمية.

1.3.2.3.20 نبيذ الليكر (البراندي) Wine Liquor (Brandy)

البراندي هو نبيذ مقطر يحوي على الأقل 38% بالحجم كحولاً. ويشار إلى البراندي الذي أضيف إليه الكحول باسم براندي ممزوج أو براندي مغشوش.

أما مصطلح كونياك Cognac فهو يقتصر على المنتج المصنوع في فرنسا في منطقة Charente. أما البراندي المصنوع في جنوب فرنسا ويسمى Armagnac فهو قريب في نوعيته من الكونياك. أصل إنتاج البراندي هو فرنسا، حيث يقطر عصير العنب المختمر في جهاز بسيط مكون من وعاء نحاسي يعمل كمقطر يسخن بنار مفتوحة، وغالباً يتم التقطير بدون إزالة الخميرة. القطارة الأولية تملك رائحة قاسية غير سارة تتحسن بإعادة التقطير. انتشر إنتاج البراندي إلى الدول الأخرى (ألمانيا، روسيا، اسبانيا، هنغاريا، الولايات المتحدة الأميركية واستراليا) ونجد اليوم أن تقطير البراندي يتم بعملية مستمرة وأصبح الإنتاج يتم على مقياس صناعي كبير. فألمانيا تستورد النبيذ، لاستعماله كمادة أولية ويزداد الحصول عليه من المقطرات الخام. والنبيذ المقطّر هو نبيذ بدون سكر أضيفت إليه قطارة نبيذ غير مكررة فيها كحد أقصى 86% بالحجم كحول وتحوي 18-24% (v/v) كحول وفيها حموض طيارة 1.5 غ/ل (محسوبة كحمض الخل).

تحوي قطارة النبيذ الأولية 52-86% بالحجم ايتانول وتُعد منتجاً وسطياً ويستعمل كمادة خام في إنتاج البراندي المغشوش حيث يُعتق لمدة 6 أشهر إلى بضع سنوات في براميل خشب. ويسود استعمال براميل مصنوعة من خشب البلوط (البراميل مصنوعة من خشب "ليموزين" وحجمها 300 ليتر). ويستخدم خشب الكستنا البرية وأخشاب أخرى. وخلال التعتيق تستخلص قطارة النبيذ المركبات الفينولية والألوان الموجودة في الخشب، لتكسب لوناً أصفر ذهبياً نموذجياً وأحياناً لوناً أصفر مائلاً إلى الخضرة، وفي آن واحد تقوم تفاعلات الأكسدة والأسترة بجلاء النكهة والرائحة. وحتى يمكن أن تُحسّن الجودة فمن المعتاد إضافة أسانس محضر من استخلاص خشب البلوط، الخوخ، الجوز الأخضر، أو اللوز المزال غلافه الخارجي مع قطارة النبيذ والسكر، والسكر المحروق، مع 1% نبيذ العقبة لإعطاء الطعم الحلو للبراندي. إضافة إلى ذلك يعالج البراندي بعوامل تنقية وعوامل ترشيح. ويعدّل محتوى الكحول للحصول على نسبة الكحول المرغوبة بتمديد البراندي بالماء.

2.3.2.3.20 ليكر الفاكهة (براندي الفاكهة) Fruit Liquor (Fruit Brandy)

يُسمى ليكر الفاكهة أيضاً أرواح الشيري او ماء الخوخ، أو عنب الدب أو توت العليق وسيوضح انتاج الليكر من خلال شرح ليكر الشيري أو الخوخ.

يُصنع كيرشوسر Kirschwasser غالباً في جنوب المانيا (ماء كرز الغابة السوداء)، وفرنسا، وسويسرا. تهرس كامل ثمار طرز الكرز الحلو جزئياً مع البذور وتضم إلى اللب، وتترك الثمار لتتخمر لعدة أسابيع باستعمال مزرعة نقية من الخميرة يقطر بعدها الهريس المتخمر في مُقطر نحاسي على نار مفتوحة أو يسخن بالبخار.

تفصل الأجزاء الأولى والأخيرة أثناء التقطير. وتحتوي القطارة الرئيسية 60% كحولاً بالحجم أو أكثر. وتمدد عادة بالماء لحوالي 40-50% حجماً من الكحول وتسوق على شكل براندي عديم اللون وصاف. يساهم المستوى المنخفض للبنـــزالدهيد

وسيانيد الهيدروجين في النكهة ويشتقان من التدرك الانزيمي لبذور اللوز المر. ويستعمل الكرشسوار Kirschwasser كما في حالة ماراسكا Marasca من دلماتيا أو ايطاليا غالباً لمزج الليكور أو لانتاج مسكر Cordial (كيوركاو Curacao وبراندي الكرز والمرسكين Marachino... الخ.

أما براندي الخوخ فينتج من الخوخ الكامل النضج وبطريقة مشابهة لطريقة إنتاج Kirschwasser، ومعظمها لا يدخل فيها بذور محطمة. ومن الدول الرئيسية في إنتاجه ألمانيا وسويسرا أو دول البلقان وجمهورية شيك وفرنسا. يستخدم بالإضافة إلى الخوخ العادي الشائع خوخ أصفر شديد الرائحة، اسمه Mirabelle في الاختمار، والناتج من ليكر ميرابيلا مرغوب كمزيج يضاف إلى النبيذ الحلو الذي يحوي خلاصة الفاكهة. يحصل على روح الفاكهة من لب الفاكهة الطازجة أو المجمدة أو عصيرها التـــي أضيف إليها الكحول قبل التقطير. والفاكهة والتوتيات المستخدمة لهذا الغرض هي المشمش، الدراق، وتوت العليق الفريز والكشمش وعدد من التوتيات... الخ. وإن براندي أجاص Williams مصنوع كلياً من نوع من الأجاص يسمى Williams Christ لقد ميز المركب حمض (Z,E)-4,2-ديكاداي اينويك اتيل استر (الصيغة، قارن 2.2.3.5) على أنه المركب المميز للرائحة. يستحصل على ليكر الفاكهة التفاحية من اختمار التفاح الطازج أو أي فاكهة تفاحية أخرى أما وهي كاملة أو مهروسة أو عصيرها، بدون إضافة مسبقة لأي مواد تحوي السكر، مثل السكروز، أو كحولاً من مصدر أخر. يبلغ محتوى الكحول في ليكر التفاح على الأقل 38% بالحجم. يلعب سيانيد الهيدروجين دوراً هاماً في التركيب الكيميائي لسائل ليكر الفاكهة سواء أكانت تفاحية أو ذات نوى. تبلغ نسبة سيانيد الهيدروجين في ليكر الكرز المباع في الأسواق نحو 0.3-60 ملغ لكل ليتر كحول. وفي نفس المجال تقع تراكيز بنـــزألدهيد (على الأقل 20 ملغ/ل)، ومواد الرائحة نحو 7-15 ملغ/100 مل، يحتوي براندي الخوخ سيانيد هيدروجين أقل (0.6-21.3 ملغ/ل).

3.3.2.3.20 ليكر جينتيان "الجَنطَيانا" (Gentian Liquor ("*Enzian*"

يحصل على براندي جينتيان بتقطير هريس جذور الجينتيان المتخمر أو من قطارة جينتيان المستعملة. المواد الأولية هي جذور نباتات متعددة تتبع عائلة جينتيان، التـــي تحوي وهي في الحالة الطازجة كمية من السكريات (6-13%) بالإضافة إلى غلوكوزيدات مرة مثل جينتيو بيكرن، وأماروجنتين وغيرهما. مناطق الإنتاج الرئيسية جبال الألب (تيرول، بافاريا، سويسرا) بالإضافة إلى جبال الجورا السويسرية والفرنسية.

4.3.2.3.20 جونيبير ليكر (العرعر) (براندي) وجن Juniper Liquor (*Brandy*) and Gin

يحصل على براندي العرعر من الكحول النقي أو من مقطرات الحبوب بإضافة مقطرات العرعر أو إضافة البراندي الخام ذي الطعم الواخز. واستعمال زيت العرعر غير شائع. ويصنع روح العرعر من قطارة العرعر للحبات الكاملة أو من الخلاصة المائية المخمرة للعرعر. يتم في ألمانيا صنع براندي من حبات *Juniper Communis* كما في هنغاريا، النمسا، فرنسا، وسويسرا. ويستعمل براندي العرعر النقي كمنتج وسطي لإنتاج مشروبات كحولية لها نكهة مثل جن جينيف. وكحول هذا الجن يحصل عليه بتقطير هريس الحبوب المحضّر من مولت مجفف ومدخن بالتنور. ويستعمل براندي العرعر لتنكيهه BrammerLunder من مقاطعة Schleswing – Holstein وDournkaat في مشرق فريزلاند في ألمانيا. يصنع الجن الشائع من قطارة جونيبر والتوابل ويحتوي على الأقل 38% بالحجم كحول. أما الجن الجاف فيحتوي على الأقل كحولاً 40% حجماً.

5.3.2.3.20 الرم Rum

إنّ الدول الرئيسية المنتجة للرم هي الهند الغربية (جمايكا، كوبا، باربادوز، بورتوريكو، غايانا، مارتينيك) والبرازيل

وموريشس.

إن انتاج الرم في المناطق التـــي تزرع قصب السكر تستعمل في إنتاجه شراب السكر أو الخلاصة طازجة ناتجة بالضغط، المضاف إليها مواد ثانوية تعمل على إزالة الرغوة، مع المولاس، وما ينتج بالضغط ومن خلاصات وما ينتج من غسيل المقطر ومن الباقي الذي يترك من تقطير سابق. تخفف المحاليل المحتوية السكر وتخمر مباشرة في درجة حرارة قصوى 36°م، بعدها تقطر بجهاز تقطير بسيط. ويضاف عادة أجزاء من نباتات عطرية لإغناء الرائحة للهريس المتخمر. يؤدي ذلك إلى أصناف من الرم بروائح مختلفة وتتباين جودة المنتجات الفردية بشدة. فهناك رم جمايكا المعتبر الذي يسوق بدرجات جودة متنوعة. والتصنيف العام يقسمها إلى أنماط للشرب وأنماط للمزج. يحتوي رم التصدير كحولاً نحو 76-80% بالحجم (للرم الأصلي). يحتوي الرم أقوى رائحة بين الأرواح المقطرة المشروبة وهذا ما يكتسبه هذا الرم بعد تعتيق طويل هوائي في البراميل عبر امتصاص المواد المستخلصة من خشب البلوط وعبر تشكيل أسترات ومكونات رائحة أخرى خلال عملية التعتيق. يحتوي الرم الأصلي حموضاً 80-150 ملغ/100 مل، محسوبة على أساس حمض الخل، ومعظمه يوجد على شكل حمض حر كحمض الخل أو فورميك، والباقي مع الحموض الدهنية منخفضة الوزن الجزيئي مؤسترة. يؤخذ بالاعتبار عند تقويم جودة الرائحة محتوى الأسترات وتركيبها، ويعطى لها أكبر أهمية.

6.3.2.3.20 أراك (العرق) Arrack

يصنع أراك من الرز، والمولاس الناتج من قصب السكر ومن عصائر النباتات التـــي تحوي السكر (أولاً من مستخلص نخيل جوز الهند الحلو أو من أزهاره) عبر الاختمار وبعده التقطير. ويستعمل التمر للغرض نفسه في الشرق الأوسط. ومن الدول التـــي تنتج أراك أندونيسيا (جاوا)، سيريلانكا، الهند (ساحل مالابار)، وتايلاند. ومن الأسماء التجارية المعروفة اسم Batavia وجوا.

وعند مقارنة الأراك مع الرم، فإن الأراك غير موجود في كثير من الدول. ويستورد أراك أصلي وفيه كحول 56-60% حجماً الذي يحصل منه على الاراك الحقيقي بالتخفيف بالماء إلى نسبة 38-50% كحول حجماً. ويجب على الأقل أن يأتـــي عشر الكحول في مزيج الأراك من "أراك حقيقي". ويحضر الأراك لأعداد مشروب ساخن، ولتحضير البونش السويدي، وكما في خلائط الليكر، والخبيز وكمواد منكهة في صناعة الحلوى. وماركة باتافيا Batavia هو اسم تجاري لأراك يحتوي كحولاً 57% حجماً ومتوسط الحمض فيه 92 مغ و189 مغ أسترات، 21 مغ ألدهيدات، 174 مغ كحولات عليا لكل 100 مل كحول.

7.3.2.3.20 ليكر من الحبوب Liquor from Cereals

إن المنتج النموذجي هو كحول حبوب وويسكي تكتب الماركات الأمريكية والايرلندية بإضافة حرف e (Whiskey) أما الاسكوتلانديون والكنديون فيكتبونها بلا e (Whisky). ويستعمل لإنتاجه مختلف أنواع الحبوب (شيلم، القمح، قمح أسود، شوفان، شعير، ذرة، دخن)، حيث تطحن الحبوب أولاً وتمزج مع الماء المحمض، ويعمل منها هريس متجانس عبر تهلم النشا. وعملية التحويل إلى السكر تتم بإدخال 15% مولت مجفف بالتنور ضمن وعاء قبل الهرس مع التحريك المستمر بالدرجة 56°م. ويستمر التحول إلى سكر بسرعة من خلال عمل أنزيمات ديستاز المولت. ثم يتم تعطيل هذه الأنزيمات بتسخين الجريش في الدرجة 62°م. وتُتبع هذه الخطوة بتبريد سريع للهريس إلى الدرجة 19-23°م. بعدها يجري اختمار الهريس بإضافة خميرة خاصة وبعدها التقطير. يحصل على ليكر الحبوب بتقطير الهريس في حين أن ليكر المولت ينتج عامة عبر تقطير نقيع الشعير المتخمر. ويستعمل أجهزة تقطير بسيطة ضمن معامل صغيرة، أما في الإنتاج الصناعي فينجز التقطير والتكرير ضمن أعمدة تقطير مستمر

وفعالة. وتعطي هذه العملية مردوداً 30-35 ليتر كحول لكل 100كغ من الحبوب (الشيلم) مع اختلاف نوعية الكحول الناتج اختلافاً شديداً. تعطي أجهزة التقطير البسيطة، التـــي لا تحوي على طرق فصل معقدة لقطفات البداية والنهاية تعطي ناتجاً مميزاً غنياً بزيت كحول الحبوب. أما في مصانع التقطير الحديثة فهي قادرة على إزالة زيت الكحول إلى مدى بعيد، معطية نسبة عالية من كحول الحبوب، ومنها يمكن صناعة براندي نقي بطعم يانع ورائحة لطيفة. وتعتمد النكهة النهائية لكل هذه المنتجات على التدبير الصحيح للتعتيق في براميل الخشب.

يصنع الويسكي، اعتماداً على نوعه، بعمليات مختلفة. المواد الأولية في صناعة ويسكي الأسكتلاندي من المولت هو مولت الشعير الذي تعرض إلى دخان فحم أو اشنات متحللة خلال التجفيف التنوري، حيث يتم هرس هذا المولت المدخن بالدرجة 60°م وترشيحه. ويخمر الناتج من عصير الشعير بالدرجة 20-32°م بعد إضافة الخميرة (*Saccharomyces Cerevisiae*). لا يصنع الويسكي الأرلندي من المولت المدخن. يتم التقطير على مرحلتين، وبعض الأحيان بجهاز تقطير بسيط. ويجمع الليكر الخام القاسي في مرحلة التقطير الأولي. تزال المكونات القاسية ضمن القطفة الأولى والنهائية في التقطير الثانـــي.

الجدول 28.20: مركبات الرائحة في الويسكي

مادة الرائحة	التركيز ملغ/ل	
	مولت ويسكي[a]	بوربون ويسكي[b]
Ethanol	316,000	316,000
2-Methoxyphenol	0.025	0.056
5-Methyl-2-methoxyphenol	0.0019	0.0011
4-Methyl-2-methoxyphenol	0.01	0.016
4-Ethyl-2-methoxyphenol	0.017	0.059
2-Methylphenol	0.034	0.003
4-Methylphenol	0.017	0.008
3-Methylphenol	0.008	0.004
4-Ethylphenol	0.016	0.166
3-Ethylphenol	0.0033	n.d.
Eugenol	0.027	0.24
3-Methylbutanol	568.1	1062.1
2-Methylbutanol	194.2	423.8
2-Phenylethanol	11.2	13.87
Ethylbutanoate	0.76	0.55
Ethylhexanoate	2.07	1.99
Ethyloctanoate	12.3	8.35
Ethyl-2-methylpropanoate	0.52	0.13
Ethyl-3-methylbutanoate	0.21	0.052
(S)-Ethyl-2-methylbutanoate	0.092	0.030
(S)-Ethyl-2-hydroxy-3-methylbutanoate	0.005	0.003
(2S,3S)-Ethyl-2-hydroxy-3-methylpentanoate	0.004	0.003
3-Methylbutylacetate	4.02	2.59
2-Phenylethylacetate	4.10	1.94
Methylpropanal	1.74	0.23
3-Methylbutanal	0.65	0.34
Vanillin	0.68	2.13
(3S,4S)-cis-Whisky lactone	0.39	2.49
(3S,4R)-trans-Whisky lactone	0.07	0.34
γ-Nonalactone	0.11	0.12
γ-Decalactone	0.010	0.002
2,3-Butandione	0.39	0.033
(E)-β-Damascenone	0.024	0.011
(E)-2-Nonenal	0.024	0.009
(E,E)-2,4-Decadienal	0.006	0.039
1,1-Diethoxyethane	21.86	15.33

[a] مولت ويسكي افرادي من اسكوتلاندا مخزن لمدة 8 سنوات في براميل بلوط.

[b] ويسكي بوربون مباشر من كنتكي أمريكا مخزن لمدة 3 سنوات في براميل بلوط مفحمة.

أما في إنتاج ويسكي الحبوب الأسكتلاندي فيجري تقطير النشا المتحول إلى سكريات في أجهزة التقطير المستمرة. وتتميز القُطارة الناتجة بأنها متعادلة وفيها رائحة أقل مما هي عليه في ويسكي المولت. وفي نوعي ويسكي الأسكتلاندي فإن القطارات التـي يبلغ الكحول فيها 63% حجماً، يجب أن تُخزن للتعتيق حتـى تتطور فيه الرائحة الكاملة. وهذا ما ينجز على أفضل حال في براميل شيري قديمة أو براميل مفحمة. وفي نهاية هذه العملية يخفف محتوى الكحول إلى مستوى يمكن تناوله، وهو نحو 43% بالحجم. واعتماداً على نوعية النكهة المرغوبة أو الرغبة المفضلة يمكن مزج ويسكي المولت مع ويسكي الحبوب (ويسكي ممزوجة). يصنع ويسكي الأمريكي من الذرة، أو الشيلم، أو القمح، بعملية التحويل إلى السكر بأنزيمات المولت، ثم اختمار مستخلص المولت ثم إجراء تقطير مضاعف في أعمدة تقطير والتعتيق في براميل خشب سنديان محروق. تحوي قطارة الذرة على بوربون ويسكي على الأقل 51% حجماً ويحتوي ويسكي الذرة على الأقل 80% بالحجم. يحتوي ويسكي الشيلم على الأقل 51% بالحجم قطارة من الشيلم، بينما ويسكي القمح يجب أن يتكون بمعظمه من قطارة القمح.

يعطي الجدول 28.20 بيانات عن تركيب الرائحة في ويسكي المولت (MW) وبوربون ويسكي (BW). وتبين المقارنة أن نفس مركبات الرائحة موجود في النوعين ولكن بتراكيز مختلفة، حيث يكون تركيز إسترات 3,2-بوتين دايون مرتفعة في ويسكي المولت، وتركيز 3,2-ميتيل بوتانول ايوجينول، فانيلين ولاكتون الويسكي مرتفعة في ويسكي بوربون. يعطي المستخلص مواد الرائحة الثلاث الأخيرة التـي تزداد بوضوح عند تخزين ويسكي بوربون في براميل بلوط محروق. كما يعطي هذا التأثير التخزين الطويل لويسكي المولت، حيث تزداد الأسترات. فويسكي مولت المخزن لمدة 18 سنة يحتوي ملغ/ل: ايوجينول (0.09)، فانيلين (2.2)، مقرون - ومفروق لاكتون ويسكي (1.1)، أثيل هكسانوات (3.7)، أثيل أوكتانوات (22.2). أما MW المخزن لمدة 10 سنوات والمصنوع من مولت مدخن قوي يزداد فيه الجزء الفينولي (ملغ/ل) عما هو مبين في الجدول 28.20. حيث نجد 2-ميتوكسي فينول (1.5)، 4-ميتيل-2-ميتوكسي فينول (0.6) و2-ميتيل فينول (1.3)، 4-ميتيل فينول (1.2).

4.2.3.20 المشروبات الكحولية المتنوعة Miscellaneous Alcholic Beverages

يصنع كثير من المشروبات الكحولية بالمزج البسيط على البارد لكحولات نقية من مختلف الأسماء مع الماء وتسمى وفق مكان نشأتها: مثل Weisser, Klarer وألمانيا الشرقية... الخ. وغالباً تحوي هذه الخلائط منكهات (توابل، بهارات)، أي تحوي قطارة طازجة أو ليكر حبوب معتق، مستخلص كاراويا، يانسون، شمرة،... الخ، بالإضافة إلى السكر والأسانس، والزيوت العطرية أو مواد رائحة ونكهة أخرى. وهذه المنتجات مصنفة على أنها ليكر عطرية. وفيما يلي بعض الأمثلة عنها:

فودكا Vodka: (في الروسية = تصغير الماء) وهي مصنوعة من كحول مع/أو قطارة الحبوب بعملية خاصة. وفي جميع الحالات يجب أن يكون فيها خصائص نكهة ناعمة ومتعادلة. تحوي محتوى الخلاصة 0.3غ/100 مل وكحول على الأقل 37.5% حجماً

أكوافيت Aquavit: وهو سائل ليكر منكه في الأصل بالكراويا أو بذور الشبت. ويصنع من قطارة الأعشاب، أو البهارات ويحوي على الأقل 37.5% كحول بالحجم (كحول بطاطا أو قطارة حبوب). وهو ليكر مفضل في الدول الأسكندنافية.

بيتيرز Bitters: وتصنع من كحول ونباتات مرة وعطرية أو من مستخلص فاكهة أو من قطارات ناتجة منها أو من الزيوت العطرية الطبيعية أو عصارة النبات، مع أو بدون السكر، مثل شراب النشا. وتتضمن هذه المجموعة من المنتجات بون كامب وحبوب مرة وبيتيرز الإنجليزي والأسبانـي وأنجو ستورا. ويصنع ما يسمى "Aufgesetzter" من كشمش أسود ورَوح أو كحول الحبوب.

أبسينث Absinth: وهو ليكر منكهة بمكونات عطرية من خشب الدودة (أفسَنتين) أو من نباتات عطرية أخرى. ويغدو

عكراً عند تمديده بالماء.

المنتجات الأخرى: هناك أنواع من ليكر ذات أهمية إقليمية في مناطق العالم نذكر منها: تكيلا ومسكال من المكسيك وأمريكا الجنوبية، ويصنع من عصارة الصبار، وهناك ليكرز من الشرق الأوسط مصنوعة من الزبيب بدون بذر، والتين، والتمر.

3.3.20 لوكير (كورديال) Liqueurs (Cordials)

ليكر هي مشروبات كحولية تحوي على الأقل 15% بالحجم كحول وتحوي على الأقل 150 غ/ل سكر (معبر عنه كسكر محلوّل) ومنكهه بالفاكهة، البهارات، خلاصات، أيسانسات.

1.3.3.20 لوكير من نسغ الفاكهة Fruit Sap Liqueurs

تحوي ليكر الفاكهة نسغ الفاكهة وتعطيه اسمه. وأقل تركيز للنسغ هو 201 ليتر في 1000 ليتر من المنتج النهائي (يحوي 25% كحول بالحجم). براندي الكرز، وهو خمرة ليكر كرزي خاص يتكون من نسغ الكرز، وماء الكرز، وشراب النشا أو السكروز وايسانس النبيذ والماء.

2.3.3.20 لوكير رائحة الفاكهة Fruit Aroma Liqueurs

وهذه الليكر هي مشروبات كحولية مصنوعة من اسانس الفاكهة الطبيعي، والقطارة، أو خلاصات الفاكهة.

3.3.3.20 أنواع لوكير الأخرى Other Liqueurs

وتتضمن الآتـــي:

لوكير مبلور يحوي بلورات سكر (أي تحوي بلورات كراويا).

ألاش وهو كحول عطري خاص لوكير كاراويا غنـــي بالسكر ويحتوي على الأقل 40% كحول بالحجم.

اللوكير المثلج، وتمزج وتشرب مع الثلج (لوكير مع الليمون والثلج). ولها محتوى من الخلاصة يقابل 30غ/100 مل وحد أدنـــى من الكحول يقابل 35% بالحجم.

الماء الذهبـــي: وهو لوكير بهارات وتحوي الورقة الذهبية كملون مميز لها.

لوكير معطر بالفانيليا، وعطرها مأخوذ كلية من فانيليا قرون الفانيلا (فول الفانيلا)

لوكير بالعسل: (بيرينفانغ Bearenfang، بيتزفانغ Petzfang ومصيدة الدب bear crap يحتوي 25 كغ عسل في كل 100 ليتر من المنتج النهائي.

بونش سويدي، ومصنوع من أراك والبهارات وفيه كحول على الأقل 25%. وهناك لوكير الكاكاو والقهوة والشاي ومصنوع من خلاصات المواد الأولية المقابلة. إن مستحلبات اللوكير هي لوكير شولاتة، وقشدة حليب وموكّا مع قشدة اللوكير ولوكير البيض (قشدة البيض Advokat) وبراندي نبيذ البيض ولوكير أُخر مضاف إليها البيض. يصنع لوكير البيض الشائع والمنتشر من الكحول والسكروز وصفار البيض. تصنع لوكير الأعشاب والتوابل من نسغ الثمار و/أو أجزاء النبات والزيوت العطرية أو إيسانس (رَوح) وسكر. ومثال ذلك اليانسون، والكراويا والنعنع والزنجبيل والسفرجل وكثير غيرها من أنواع اللوكير.

4.3.20 خلاصات البنش Punch Extacts

خلاصات البنش أو شراب البنش والمعروف فقط باسم بنش هي مركزات تشرب بعد تمديدها. وهناك رم البنش وأراك

البنش الذي يحتوي 5% رم أو 10% أراك، محسوبة على أساس الكحول. لا يمارس عادة تعطيرها بالرم الاصطناعي أو أسانس الاراك أو اثير الفاكهة أو الاسترات.

5.3.20 خلائط المشروبات Mixed Drinks

خلائط المشروبات أو الكوكتيل هي مزائج من الليكر، ولوكير، ونبيذ، واسانس، وخلاصات فاكهة أو نبات... الخ.

ومن ضمن خلائط المشروبات ألكوبوب، وهو شراب حلو مصنوع من مزج ليمونادا مع الكحول المقطر، أو البيرة، أو مشروب كحولي، وتصل نسبة الكحول فيه 2.5 إلى 7.0% بالحجم. وتشمل هذه الفئة أيضاً مساحيق المشروبات الذوابة، التـي تتكون في الأساس من السكر ومحمضات ورائحة ومواد ملونة. ويتم امتزاز الكحول فيها على معقد من السكر/دكستروز. وعند إذابة المزيج في الماء تحصل على مشروب ذي مستوى كحول 4.8% بالحجم.

4.20 المراجع

Meilgaard, M.C.: Prediction of flavor differences between beers from their chemical composition. J. Agric. Food Chem. *30*, 1009 (1982)

Molyneux, R.J., Wong, Yen-i.: High-pressure liquid chromatography in the separation and detection of bitter compounds. J. Agric. Food. Chem. *21*, 531 (1973)

Narziß, L.: Abriß der Bierbrauerei. 5. edn., Ferdinand Enke Verlag: Stuttgart. 1986

Narziß, L.: Malz. In: Lebensmitteltechnologie (Ed.: R. Heiss) Springer, Berlin, 1988, pp. 286

Narziß, L.: Bier. In: Lebensmitteltechnologie (Ed.: R. Heiss) Springer, Berlin 1988, pp. 294

Nykänen, L., Suomalainen, H.: Aroma of beer, wine and distilled alcoholic beverages. D. Reidel Publ. Co.: Dordrecht. 1983

Palamand, S.R., Aldenhoff, J.M.: Bitter tasting compounds of beer. Chemistry and taste properties of some hop resin compounds. J. Agric. Food Chem. *21*, 535 (1973)

Pieper, H.J., Bruchmann, E.-E., Kolb, E.: Technologie der Obstbrennerei. Verlag Eugen Ulmer: Stuttgart. 1977

Poisson, L., Schieberle, P.: Characterization of the most odor-active compounds in Bourbon Whisky. J. Agric. Food Chem. (submitted)

Pollock, J.R.A. (Ed.): Brewing Science, Vol. 1, 2. Academic Press: London. 1979/81

Rapp, A., Güntert, M., Heimann, W.: Beitrag zur Sortencharakterisierung der Rebsorte Weißer Riesling. Z. Lebensm. Unters. Forsch. *181*, 357 (1985)

Rapp, A., Markowetz, A.: NMR-Spektroskopie in der Weinanalytik. Chem. unserer Zeit *27*, 149 (1993)

Rapp, A.: Technologie des Weines. In: Taschenbuch für Lebensmittelchemiker und -technologen, Vol. 2 (Ed.: D. Osteroth) Springer, Berlin, 1991, pp. 315

Rapp, A.: Volatile flavour of wine: Correlation between instrumental analysis and sensory perception. Nahrung *42*, 351 (1998)

Schieberle, P.: Primary odorants of pale lager beer. Differences to other beers and changes during storage. Z. Lebensm. Unters. Forsch. *193*, 558 (1991)

Schieberle, P., Komarek, D.: Changes in key aroma

Bluhm, L.: Distilled beverages. In: Biotechnology (Eds.: Rehm, H.J., Reed, G.), Vol. 5, p. 447, Verlag Chemie: Weinheim. 1983

Fritsch, H.T., Schieberle, P.: Identification based on quantitative measurements and aroma recombination of the character impact odorants in a Bavarian Pilsner-type beer. J. Agric. Food Chem. *53*, 7544 (2005)

Guth, H.: Identification of character impact odorants of different white wine varieties. J. Agric. Food Chem. *45*, 3022 (1997)

Guth, H.: Quantitation and sensory studies of character impact odorants of different white wine varieties. J. Agric. Food Chem. *45*, 3027 (1997)

Guth, H.: Comparison of different white wine varieties in odor profiles by instrumental analysis and sensory studies. In: Chemistry of Wine Flavor. ACS Symp. Ser. *714*, 39 (1998)

Hamberg, M.: Trihydrooctadecenoic acids in beer: qualitative and quantitative analysis. J. Agric. Food Chem. *39*, 1568 (1991)

Hardwick, W.A.: Beer. In: Biotechnology (Eds.: Rehm, H.-J., Reed, G.), Vol. 5, p. 165, Verlag Chemie: Weinheim. 1983

Herraiz, T, Ough, C.S.: Chemical and techological factors determining tetrahydro-β-carboline-3-carboxylic acid content in fermented alcoholic beverages. J. Agric. Food Chem. *41*, 959 (1993)

Hillebrand, W.: Taschenbuch der Rebsorten. 5. edn., Zeitschriftenverlag Dr. Bilz and Dr. Fraund KG.: Wiesbaden. 1978

Hoffmann, K.M.: Weinkunde in Stichworten. 3. edn, Verlag Ferdinand Hirt: Unterägeri. 1987

Jounela-Eriksson, P.: The aroma composition of distilled beverages and the perceived aroma of whisky. In: Flavor of foods and beverages (Eds.: Charalambous, G., Inglett, G.E.), p. 339, Academic Press: New York. 1978

Kreipe, H.: Getreide- und Kartoffelbrennerei. 3. edn., Verlag Eugen Ulmer: Stuttgart. 1981

Lafon-Lafourcade, S.: Wine and brandy. In: Biotechnology (Eds.: Rehm, H.-J., Reed, G.), Vol. 5, p. 81, Verlag Chemie: Weinheim. 1983

E.: Recent studies *into grape terpene* glycosides. In: Progress in flavour research 1984 (Ed.: Adda, J.) p. 349. Elsevier Science Publ.: Amsterdam. 1985

Wilson, B., Strauss, C.R., Williams, P.J.: Changes in free and glycosidically bound monoterpenes in developing muscat grapes. J. Agric. Food. Chem. *32*, 919 (1984)

Zimmerli, B., Baumann, U., Nägeli, P., Battaglia, R.: Occurrence and formation of ethylcarbamate (urethane) in fermented foods. Some preliminary results. Proc. Euro Food Tox II, Zürich. October 1986, p. 243.

compounds during natural beer ageing. In: Freshness and Shelf Life of Foods. ACS Symp. Ser. *836*, 70 (2002)

Soleas, G.J., Dam, J., Carey, M., Goldberg, D.M.: Toward the fingerprinting of wines: Cultivarrelated patterns of polyphenolic constituents in Ontario wines. J. Agric. Food Chem. *45*, 3871 (1997)

Tressel, R., Friese, L., Fendesack, F., Köppler, H.: Gas chromatography – mass spectrometric investigation of hop aroma constituents in beer. J. Agric. Food Chem. *26*, 1422 (1978)

Williams, P.J., Strauss, C.R., Wilson, B., Dimitriadis.

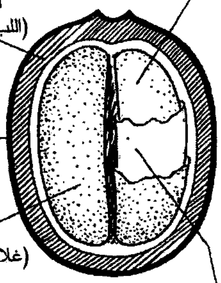
21. القهوة والشاي والكاكاو Coffee, Tea, Cocoa

1.21 القهوة وبدائلها Coffee and Coffee Substitutes

1.1.21 المقدمة Foreword

تتضمّنُ القهوة /حبوب البن/ بذوراً لثمار قرمزية التـــي يزال منها الغلاف الثمري الخارجي بالكامل، أما الغلاف الفضي (الغلاف المنوي) فيُزال أحياناً. وقد تكُون البذور خاماً أو مُحمّصة أو كاملة أو مطحونة، ويجبُ أن تكُون من الجنس النباتـــي *Coffea*. يعرف الشراب المحضر من مثل هذه البذور قهوة أيضاً.

تعد أفريقيا (إثيوبيا) موطن القهوة، ومن هناك وصلت إلى بلاد العرب، ثمّ القسطنطينية وفينيسيا البندقية. بغض النظر عن منع استخدام القهوة والتحذيرات الطبية منها، انتشرت القهوة في منتصف القرن السابع عشر في جميع أنحاء أوروبا. شجرة البن أو شجيرة البن تعُودُ إلى العائلة فوّيّات *Rubiaceae*. ويُمكنُ اعتماداً على النوع أن تنمو السابقة لارتفاع 3-12 متراً. تُشذّبُ الشجيرات لإبقائها على ارتفاع 2-2.5 متراً لتسهيل عملية الحصاد. تمتلك هذه الشجيرات دائمة الخضرة أوراقاً ذات ساق قصيرة ومتينة وأزهاراً بيضاء اللون معطرة شبيهة بالياسمين تعطي فاكهة بنواة صلدة توتية شبيهة بالكرز تتطور لقطر حوالي 1.5سم. ينقلب عندما تنضج الثمار أو التوتات (الشكل 1.21) لون غلافها الخارجي من الأخضر إلى الأحمر البنفسجي أو الأحمر الداكن ويحصر بداخله لب الثمرة الحلو أو اللب ونواة الفاكهة الصلدة. تتضمّنُ هذه الأخيرة نصفي كرة اهليليجيين مع أضلاع مجاورة مُسطّحة. الغلاف المنوي أو الغلاف الفضي المصفر الشفاف يغطي كُلّ نصف كرة. ويغطي نصفي الكرتين ويفصلهما عن بعضهما الآخر غلافُ الثمرة الداخلي الليفي القوي الذي يسمى "الصفيحة". في بعض الأحيان، 10-15% من الفاكهة التوتية تحوي حبة كروية واحدة فقط تدعى ("peaberry" or "caracol") وغالباً ما تجلب سعراً حافزاً.



الشكل 1.21: المقطع الطولانـــي لثمرة القهوة (بحسب *Vitzthum*، 1976)

تزدهرُ شجيرةُ القهوة في الارتفاعات الاستوائية العالية (600-1200 متر) ومعدل سنوي لدرجة الحرارة 15-25°م ورطوبة معتدلة وبوجود غيوم. تبدأُ الشجيرات بالإزهار بعد 3-4 سنوات من زراعتها وبعد ستّ سنوات من النمو تعطي محصولاً كاملاً. ويمكن أن تحمّل الشجيرات الفاكهة لمدة 40 سنة، إلا أنه يحصل على المحصول الأعظمي بعد 10-15 سنة. حيث تنضج

الفاكهة خلال 8-12 شهراً من الإزهار. يزرع فقط 3 من أصل 70 نوعاً من القهوة: *coffea Arabica* التـــي تزود 75% من الإنتاج العالمي و*C .canephora* حوالي 25% و*C. liberica* وأنواع أخرى أقل من 1%. أن الكمية (بالكغ) من ثمار القهوة الطازجة التـــي تنتج 1 كغ من حبات القهوة الرائجة بالنسبة لـــ *C. arabica* هو 6.38 وبالنسبة لـــ *C. canephora* هو 4.35 وبالنسبة لـــ *C. liberica* هو 11.5. إن البلدان الأكثر أهميةً المزودة لمحصول القهوة العالمي في العام 1996 مدرجة (بالجدول 1.21).

الجدول 1.21 إنتاج حبوب القهوة في العام 2006 (1000 t)

القارة	القهوة الخام	البلد	القهوة الخام
العالم	7843	البرازيل	2593
إفريقيا	922	فيتنام	854
أميركا الوسطى	1020	كولومبيا	696
أميركا، الشمال	3	إندونيسيا	653
أميركا، الجنوب والكاريبي	4782	المكسيك	288
آسيا	2069	الهند	274
أوروبا	–	أثيوبيا	260
استراليا	68	غواتـــي مالا	257
		هندوراس	191
		بيرو	175
		Σ (%)[a]	75

[a] الانتاج العالمي 100%

2.1.21 البن الأخضر Green Coffee

1.2.1.21 القطاف والتصنيع Harvesting and Processing

يبدأ موسم قطاف البن من كانون أول إلى شباط من كل عام في المناطق التـــي تمتد من خط الاستواء شمالاً إلى مدار السرطان، أما في المناطق التـــي تقع جنوب خط الاستواء حتـــى مدار الجدي فيبدأ موسم قطاف البن فيها من أيار ويمتد حتـــى آب من كل عام. ينجز جنـــي البن يدوياً بقطف كل من الحبات الناضجة أو بالقطاف بالتجريد باليد كل الحبات من ثلاثة أغصان مجتمعة، بعد أن تكون الحبات، في أغلبها، أصبحت ناضجة "عادة تكون الحبات بشكل عناقيد". ويمكن إنجاز الجنـــي بكناسة الأرض تحت شجرة البن وتجميع الحبات الناضجة بعد سقوطها على الأرض. يبدأ التصنيع بنـــزع اللب اللحمي بواحدة من الطريقتين التاليتين:

تشتمل الطريقة الجافة أو الطريقة الطبيعية، الشائعة في البرازيل، على النقل السريع للثمار المقطوفة إلى وحدة معالجة مركزية، حيث تنشر الثمار الكاملة على شرفات مستوية لتجف في أشعة الشمس، ويستمر ذلك إلى أن تنفصل حبات البن، بعد انكماشها، من القشور المغلفة لها.

تزيل آلات التقشير – وهي لوالب مخروطية، ذات مسننات تزداد حدتها نحو نهاية التصريف، القشرة اليابسة والغلاف الرقيق من الحبات الجافة، وهي تزيل، ما أمكن، من الجلدة الفضية للحبة. تصنف بعدئذٍ حبات البن المقشورة والمنظفة على حسب الحجم وتعبأ في أكياس زنة 60كغ، وكثيراً ما تكوّم الحبات الطازجة، بدلاً من قشرها على شرفات التجفيف، وتترك مدة 3-4 أيام يتخمر لب الثمرة بتأثير حرارتها الذاتية، ثم تعالج بعد ذلك بالطريقة الموجزة أدناه. وفي كلتا الحالتين يستحصل على حبات البن بدون غسيل.

أما الطريقة الرطبة (بالغسيل) فهي أكثر رقياً من الطريقة الجافة وينتج عنها باتفاق جميع الآراء قهوة أكثر جودة. وتستخدم الطريقة الرطبة عموماً في معالجة القهوة العربية (باستثناء البرازيل) في أمريكا الوسطى، وكولومبيا وأفريقيا. يؤتى بالثمار الحديثة القطاف إلى آلة لنزع اللب، تمر فيها الثمار الطرية فتعصر بين أسطوانات أو أقراص دوارة وصحن مجهز بشقوق قابلة للتعديل. تخضع الثمار عند مرورها إلى عملية فرك يسبب فصل الجلد واللب من حبات القهوة دون أن يلحق بالبذور أية أذية. ويستخدم اللب المنزوع سماداً للأرض.

ما تزال الحبات المنزوعة اللب، تحتفظ بغلافها الرقيق وطبقة شديدة الالتصاق صمغية (الصمغين)، لذلك تدفع بالحبات إلى خزانات تيار ماء للتخمير مصنوعة من البيتون الاسمنتي، فيصفى الماء وتترك الحبات للتخمر مدة 12-48 ساعة. أثناء ذلك تتحلمه الطبقة الصمغية التي تتكون من 84.2% ماء و8.9% بروتين و4.1% سكر، و0.91% مواد بكتينية و0.7% رماد، بفعل إنزيمات البن وبإنزيمات مماثلة تنتجها المكروبات التي تصادف على قشرة الثمرة. تتدرك طبقة الصمغين إلى حد يمكن معه إزالتها بالغسل بالماء. تجمع الحبات بعدئذ ثم تجفف في الشمس على أرضيات من الإسمنت أو تجفف في مجففات آلية في تيار من الهواء الساخن (65-85°م) ما تزال الحبات المجففة بهذه الطريقة، مغطاة بقشرة الغلاف (القهوة بالقشرة)، لذلك تتابع معالجتها بآلات التقشير كما في الطريقة الجافة. تعطي هذه الطريقة حبات البن الخضراء، أما حبوب البن بالسعر التفضيلي، فتصقل عادة لإعطاء حبات بسطح ناعم، لماع، مع إزالة طبقة الجلد الفضية عنها، باستثناء ما تبقى منها في الحز الوسطي للحبة.

2.2.1.21 أنواع البن الأخضر Green Coffee Varieties

هناك نحو 80 نوعاً معروفاً من أصناف البن الثلاثة المذكورة آنفاً. ومن الأنواع الأكثر أهمية الصنف المعروف باسم *القهوة العربية* هي أنواع *تايبكا وبوربان وماراغوجيب وموكا*، وفي صنف القهوة *كانيفورا* هي أنواع *روبستا* الأكثر شيوعاً *والتابيكا والأوغندا والكويلون*. وتسوق أنواع بن *الكانيفورا*، كلها، تحت الاسم الشائع "*روبستا*".

يمكن أن يؤخذ اسم البن الأخضر مميزاً لمكان المنشأ، أي بلد التصدير ومينائه. فمن أنواع البن العربي المغسول، الهامة: البن الكيني، التنزاني والكولومبي والسلفادوري والغواتيمالي والمكسيكي.

أما أنواع البن العربي غير المغسول فهي من السانتوس المعتدل، والريو والباهية القاسي وتأتي الأنواع الثلاثة من البرازيل. أما من الروبستا، وهو في معظمه غير مغسول فمثال عليه، تلك التي مصدرها أنغولا وأوغندا وساحل العاج، ومدغشقر.

يتصف البن العربي، لاسيما ذلك الآتي من كينا وكولومبيا وأمريكا الوسطى، بأنه يمتلك مذاقاً نقياً ناعماً غنياً أو ما يوصف بأنه "حموض ناعمة" و"قوام جيد". ويعد النوع سانتوس العربي من البرازيل من الأصناف الهامة في خلائط القهوة المحمصة، بسبب مذاقه القوي وقوامه الجيد. أما بن روبستا، من جهة أخرى، فهو أقوى، إلا أنه أكثر خشونة في رائحته.

يعتمد تقدير جودة البن الأخضر على تقدير الرائحة والمذاق، إلى جانب حجم الحبة وشكلها ولونها ومدى قساوتها ومقطعها العرضي. وتعزى العيوب الرئيسية والشذوذات إلى الطعم غير المرغوب والعيوب التي يصار إلى إزالتها بالانتقاء اليدوي الحذر. وتتكون الحبوب المعيبة من بذور غير ناضجة (الحبوب الحشيشية) التي تبقى بلونها الفاتح أثناء التحميص، ومن حبوب مفرطة في التخمير ذات مذاق شاذ مرده إلى وجود حمض الخل، وثنائي الأستيل والبوتانول والايزوبوتانول؛ والحبوب التي أضر بها الصقيع والحبوب المشققة؛ إلى جانب الحبوب التي أضرتها الحشرات أو هطول الأمطار والحبوب التي تعرضت إلى ظروف ذبول قاسية. وقد تسبب حبة معيبة واحدة بإفساد نقيع القهوة بالكامل. ومن النواقص الإضافية

الأخرى: البن ذو الرائحة العفنة والنكهة العتيقة الناجم عن البن الناقص التجفيف وعن الحبات المعبأة قبل اكتمال نضجها أو تلك ذات النكهة الأقرب إلى الترابية أو الشبيهة بالقش. وتجدر الملاحظة أن أنواع البن التـــي تزرع في المناطق العالية هي أعلى قيمة من تلك التـــي تنمو في السهول أو المنخفضات.

3.2.1.21 تركيب البن الأخضر Composition of Green Coffee

يعتمد تركيب البن الأخضر على كل من المنشأ والنوع وطريقة المعالجة والمناخ. يضم (الجدول 2.21) مراجعة للفوارق بين النوعين من البن: العربـــي والروبوستا. أما مكونات البن من النوعين فسوف تعالج لاحقاً بمزيد من التفصيل في الفقرة المتعلقة بالبن المحمص.

3.1.21 البن المحمص Roasted Coffee

1.3.1.21 التحميص Roasting

يتصف البن الأخضر برائحة فجة أقرب إلى التراب، مما يستلزم معه معالجتها بالحرارة في عملية التحميص وذلك لإظهار الرائحة الذكية التـــي تتمتع بها القهوة. وتسبب عملية التحميص في درجة الحرارة بين 100 ونحو 200°م في حدها الأعلى تغيرات بالغة. فالحبات تزداد حجماً (50-80%) وتتغير بنيتها ولونها. ويستبدل اللون الأسمر بالأخضر، ويحدث فقد في الوزن بنسبة 11-20% مع تنامي في مذاق التحميص النمطي الذي تنفرد به القهوة. ويصحب ذلك نقص في الوزن النوعي من 1.272-1.126 إلى 0.570-0.694 لذا فحبوب البن المحمصة تطفو على سطح الماء بينما الحبوب الخضراء تغوص للأسفل. والحبوب المتقرنة القاسية الصعبة الكسر، تصبح بعد التحميص هشة، طرية.

وليمكن تمييز أربعة أطوار أثناء عملية التحميض: التجفيف والتطور والتفكك والتحميص الكامل. يحدث التغير البدئي عند الدرجة 50°م أو أعلى منها عندما يبدأ البروتين الموجود في النسيج بالتمسخ والماء بالتبخر. ويحدث الاسمرار فوق 100°م بسبب التحلل الحراري للمركبات العضوية، يرافقه انتفاخ وتقطير جاف بدئي، وعند 150°م تتحرر المنتجات الطيارة (الماء وCO_2 وCO)، وينجم عن ذلك ازدياد في حجم الحبة. أما طور التفكك، الذي يبدأ عند 180-200°م، فيدل عليه فرقعة الحبات وانفجارها (يحدث الانفجار بتشقق الحزة أو الأخدود)، مع تشكل دخان مائل للزرقة وانتشار رائحة القهوة المحمصة المعهودة. وأخيراً، يتحقق طور التحميص الكامل، عند حدوث الكرملة الأمثل، حيث ينخفض محتوى الحبات من الرطوبة إلى سويته النهائية 1.5-3.5%.

تتميز عملية التحميص بتناقص في المركبات القديمة وتشكل مواد جديدة في الحبة، وسنعرض لذلك في الفقرة 3.3.1.21 التـــي تعنـــي بتركيب البن المحمص. يحتاج إنجاز عملية التحميص إلى مهارة وخبرة لتحقيق لون متجانس وتطور أمثل في الرائحة (الشذى) ولجعل التلف أصغر ما يمكن وذلك إما بالتحميص المفرط أو الحرق أو الشيط.

تنتقل الحرارة أثناء التحميص بتماس الحبات مع جدران إناء التحميص أو بالهواء الساخن أو بغازات الاحتراق (الحمل). فقدت طريقة التحميص بالتماس الفعلية أهميتها، نظراً لأن انتقال الحرارة ليس متجانساً والزمن الطويل الذي تستغرقه هذه الطريقة (20-40 دقيقة). أما في طريقة التحميص بالتماس والحمل (التـــي تستغرق نحو 6-15 دقيقة) فتبذل الجهود لزيادة إسهام الحمل قدر الإمكان وذلك بإجراء عملية تدبير مناسبة. وتستخدم المحمصات النابذة (قدور مسطحة دوارة) والمحمصات الأنبوبية الدوارة ومحمصات وسادة – السائل (نحو 90% حمل)... الخ، إما بطريقة الدفعات أو بشكل مستمر. أما في طريقة التحميص ذات الأمد القصير (زمن التحميص 2 إلى 5 دقائق)، فيختصر فيها طور التسخين بشكل ملحوظ بتحسين الانتقال الحراري. يتبع تبخر الماء الانتفاخ الذي ينجم عنه ازدياد في حجم الحبة يزيد عمّا في التحميص التقليدي. لذلك فكثافة البن

المطحون الذي كان قد حمص بهذه الطريقة هي أدنـــى بنحو 15-25%.

الجدول 2.21: تركيب كل من البن العربـــي الأخضر وبن الروبستا[a,b]

المكون	العربي		الروبستا	المقوم
السكريات الذوابة	12.5-9		11.5-6	
أحادي السكريدات		0.2–0.5		فركتوز، غلوكوز، غالاكتوز، أرابينوز (آثار)
قليل السكريدات	9-6		7-3	سكروز (>90%)، رافينوز (0-0.9%)، ستاكيوز (0-0.13%)
عديد السكريدات		4-3		بولمرات الغالاكتوز (55-65%)، مانوز (10-20%)، أربينوز (20-35%)، غلوكوز (0-2%)
عديدة السكريدات غير الذوابة	53-46		44-34	
شبيه السلُّولُوز	10-5		4-3	بولمرات الغالاكتوز (65-75%)، أرابينوز (25-30%)، مانوز (0-10%)
سلُّولُوز، β(1-4) مانان	43-41		40-32	
حموض وفينولات				
حموض طيارة		0.1		
حموض أليفاتية غير طيارة	2.9-2		2.2-1.3	حمض السيتريك، حمض الماليك، حمض الكوينيك
حمض كلوروجينيك[c]	9.2-6.7		12.1-7.1	حمض أحادي – وثنائي الكافويل، وحمض فيرولويل الكينيك
ليغنين		3-1		
شحوم	18-15		12-8	
شمع		0.3-0.2		
زيت		17.7-7.7		الحموض الدسمة الرئيسية: 0:16 و2:18 (12,9)
مركبات N		15-11		
حموض أمينية حرة		0.8-0.2		الحموض الأمينية الرئيسية: Glu، Asp، Asp-NH2
بروتينات		12-8.5		
كافئين	1.4-0.8		4.0-1.7	آثار من ثيوبرومين والثيوفيللين
تريغونيلين	0.9-0.3		1.2-0.6	
معادن		5.4-3		

[a] القيم هي نسب مئوية من المادة الصلبة

[b] محتوى الماء في القهوة النيئة 7-13%

[c] المكونات الرئيسية: حمض 5-كافيويل كينيك (حمض كلوروجينيك، في العربية 3.0-6.5%، وفي الروبستا 4.4-6.6%)

يتم التحكم بعملية التحميص الكترونياً أو بأخذ عينات من حبات البن المحمصة. ويصرف المنتج النهائي بسرعة إلى مناخل تبريد أو أن يرش بالماء بهدف تحاشي التحميص المفرط أو الاحتراق وفقد الرائحة المميزة. تزال، في وحدات المعالجة الكبيرة، الأبخرة التـــي تتكون أثناء التحميص مع فتات الخلية (جسيمات القشرة الفضية) بتخلية الغازات المنطلقة أو امتصاصها وتحرق في المعامل الكبيرة. توجد عدة درجات تحميص مرغوبة. ففي USA وأوربا الوسطى تحمص الحبات إلى لون فاتح (200-220°م)، لمدة 3-10 دقيقة، وفقد وزن 14-17%)، أما في فرنسا وإيطاليا والبلقان فيستمر التحميص حتـــى لون غامق (اسبراسو، 230°م، فقد الوزن 20%).

2.3.1.21 التخزين والتعبئة Storing and Packaging

تنقى القهوة المحمصة، (البن المحمص) من الحبات المعيبة إما يدوياً أو باستعمال لوح الفرز، أو آلياً، في وحدات التصنيع

الكبيرة، باستخدام الخلايا الضوئية. تتكون القهوة المحمصة المتوفرة تجارياً من مزيج من 4-8 أنواع، تحمص، بسبب اختلافها في خواصها، كل نوع على حدة. وتدعى أنواع مزائج البن القوية بشكل خاص، خلطة موكا /بن ممتاز أو بن يمنـــي/.

يمكن تخزين البن الأخضر لمدة تصل إلى 1-3 عاماً، أما البن المحمص المعبأ للتسويق (علب، أو أكياس بلاستيك، أو زجاجات أو محافظ) فلا يحافظ على نضارته أكثر من 8-10 أسابيع. وتبدأ رائحة البن المحمص بالتناقص، مع ظهور رائحة أو مذاق زنخ منفر. أما القهوة المطحونة المعبأة بمعزل عن الأكسجين (التعبئة تحت الفراغ) فتبقي نحو 6-8 أشهر، وتنقص فوراً إلى 1-2 أسبوع حالما تفتح العبوة. لا يعلم إلا القليل عن طبيعة التغيرات المتضمنة في تخرب النكهة والرائحة. ويمكن كبح هذه التغيرات بتخزين البن في درجات حرارة منخفضة بمعزل عن الأكسجين وبخار الماء.

3.3.1.21 تركيب البن المحمص Composition of Roasted Coffee

يعطي (الجدول 3.21) المعلومات بشأن تركيب البن المحمص، الذي يتباين بشدة، بحسب النوع ومدى التحميص.

الجدول 3.21 تركيب البن المحمص (درجة تحميص متوسطة)

المكون	المحتوى (%)[a]	
	العربية	الروبستا
كافئين	1.3	2.4
شحوم	17.0	11.0
بروتين[b]	10.0	10.0
سكريات	38.0	41.5
تريغونيللين، نياسين	1.0	0.7
حموض أليفاتية	2.4	2.5
حموض كلوروجينيك	2.7	3.1
مركبات طيارة	0.1	0.1
معادن [c]	4.5	4.7
ميلانويدين[c]	23.0	23.0

[a] على أساس المادة الصلبة، يتباين محتوى الماء بين 1 و5%.

[b] محسوباً على أساس مجموع الحموض الأمينية بعد الحلمهة الحمضية.

[c] محسوباً على أساس الفرق.

1.3.3.1.21 البروتينات Proteins

يطرأ على البروتينات في البن المحمص الكثير من التغيرات وبخاصة عندما تسخن بوجود السكريات. ويحدث انزياح في تركيب حلامة (هدرولازات) الحمض لبروتين البن، قبل تحميص حبات البن وبعده (الجدول 4.21)، إذ يهبط محتوى الحموض الأمينية في الحلامة بنحو 30% بسبب الكثير من التدرك.

يتناقص في البن المحمص بعض الشيء كل من الحموض: الآرجنين وحمض الاسبارتيك والسيستين والهيستدين والليزين والسيرين والتريونين والميثيونين، باعتبارها حموضاً أمينية نشطة، بينما تزداد نسبياً الحموض الثابتة لاسيما الألانين وحمض الغلوتاميك واللوسين. ولا توجد الحموض الأمينية الحرة في البن المحمص إلا على شكل آثار زهيدة.

2.3.3.1.21 السكريات Carbohydrates

تتكون أغلب السكريات الموجودة، مثلاً السلُّولُوز وعديد السكريدات المكونة من المانوز والغالاكتوز والأرابينوز، وهي عديمة الذوبان. ويتدرك أثناء التحميص جزء من عديد السكريدات إلى شدف ذوابة. ويتفكك السكروز (الجدول 2.21

الموجود في البن الخام عندما يحمص الآخر بنسبة تركيز 0.4-2.8% أما أحادي السكريدات فتكاد تكون لا وجود لها.

الجدول 4.21 تركيب الحلامة الحمضية من الحمض الأميني لكل من حبات بن كولومبيا قبيل التحميص وبعده

الحمض الأميني	البن الأخضر (%)	البن المحمص[a] (%)
آلانين	4.75	5.52
أرجينين	3.61	0
حمض الاسبارتيك	10.63	7.13
سيستين	2.89	0.69
حمض الغلوتاميك	19.80	23.22
غليسين	6.40	6.78
هيستيدين	2.79	1.61
ايزولوسين	4.64	4.60
لوسين	8.77	10.34
ليزين	6.81	2.76
ميثيونين	1.44	1.26
فينيل ألانين	5.78	6.32
برولين	6.60	7.01
سيرين	5.88	0.80
ثريونين	3.82	1.38
تيروزين	3.61	4.35
فالين	8.05	8.05

[a] يصل الفقد هنا بسبب التحميص إلى 17.6%.

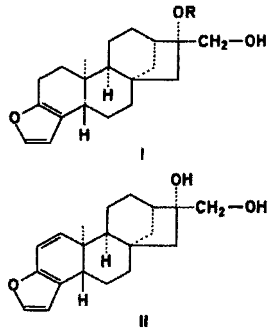
3.3.3.1.21 الشحميات Lipids

يبدو أن جزء الشحميات في البن ثابت ولا تخضع إلا لقدر ضئيل من التغيير أثناء التحميص. وقد أعطي تركيبها في (الجدول 5.21). يأتي في طليعة الحموض الدسمة حمض اللينوليك، يتبعه حمض البالمتيك. أما شموع البن الخام واسترات مع هدروكسي تربتاميد لمختلف الحموض الدسمة مثل (حمض الأراشيديك/ وحمض البهنيك وحمض ليغنوسريك) فمنشؤها من قشرة الثمرة الخارجية. تكوّن هذه المواد عادة نحو 0.06-0.1% من القهوة المحمصة بطريقة عادية. إن ثنائي تربين الموجودة هي الكافستول (H = R, I)، و16-O-ميثيل كافيستول (CH_3 = R, I) وقهويول (II). يتدرك كل من الكافستول والقهويول في عملية التحميص.

الجدول 5.21 تركيب الشحميات في حبات البن المحمصة (زيت البن)

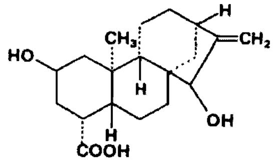
المكون	المحتوى (%)	المكون	المحتوى (%)
ثلاثي أسيل غليسرولات	78.8	ثلاثي تيربينات	
استرات ثنائي تيربين	15.0	(ستيرولات)	0.34
ثنائي التربينات	0.12	مركبات	
استرات ثلاثي تيربين	1.8	مجهولة الهوية	4.0

وبما أن 16-O-مثيل كافيستول لايوجد إلا في البن من الصنف روبستا (0.6-1.8 غ/كغ من الوزن الجاف، البن الأخضر) فهو يعد مؤشراً ملائماً لتحري مزج البن العربي بالبن روبستا، حتى لو كان ذلك في القهوة الآنية/سريعة التحضير.



(1.21)

وثنائي تربين غليكوزيد هو أتراكتايلوزيد وأغليكونه، أتراكتيليجينن.

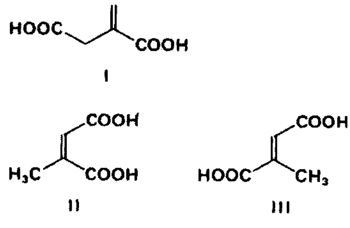


(2.21)

ويعد كل من السيتوستيرول والستيغماستيرول المركبين الرئيسيين في جزء الستيرول.

4.3.3.1.21 الحموض Acids

يأتـي كل من حمض الفورميك وحمض الخل في طليعة الحموض الطيارة، بينما يكون كل من حمض اللاكتيك وحمض البيروفيك والستريك جزء الحموض غير المتطاير. ولا تعد الحموض الدسمة الأعلى، وحمض المالونيك، وحمض السكسنيك وحمض الغلوتاريك وحمض الماليك سوى مكونات ثانوية. ويكون كل من حمض ايتاكونك (I) وحمض الستراكونيك (II) وحمض ميزاكونيك (III) نواتج تدرك حمض السيتريك، بينما يكون حمض الفيوماريك وحمض الماليك منتجي تدرك حمض الماليك



(3.21)

ولعل حموض الكلوروجينيك هي الأكثر شيوعاً في البن (الجدول 2.21 و3.21) وينخفض المحتوى من هذه الحموض بالتحميص، كما هو مبين في (الجدول 6.21).

5.3.3.1.21 الكافئين Caffeine

يعد الكافئين (1,3,7-ثلاثي متيل كزانثين) من أكثر مركبات النتروجينية شهرة بسبب تأثيراته الفيزيولوجية (تحريض الجملة العصبية المركزية، وازدياد الدورة الدموية والتنفس). يتصف الكافئين بأنه ذو مذاق مر بعض الشيء (قيمة العتبة في الماء هو 0.8-1.2 ميلي مول/ل)، ويتبلور مع جزيئة ماء واحدة معطياً إبراً بيضاء حريرية، تنصهر في درجة حرارة 236.5°م وتتسامى بدون تفكك عند درجة حرارة 178°م. يبلغ محتوى القهوة العربية الخام من الكافئين نحو 0.9-1.4%، بينما يبلغ المحتوى في

صنف الروبستا نحو 1.5-2.6%. ويقابل ذلك وجود أنواع من البن خالية من الكافئين، مثلاً سانتوس، وهي نوع من البن العربـــي ذو محتوى منخفض من الكافئين. بينما يتربع البن من الصنف روبستا، من أنغولا، على القمة في محتواه من الكافئين. من أشباه قلويات البورين الأخرى يذكر الثيوبرومين (في العربية: 36-40 ملغ/كغ، الروبستا: 26-82 ملغ/كغ)، والثيوفيللين (في العربية: 7-23 ميكروغرام/كغ، وفي الروبستا: 34-86 ميكروغرام/كغ).

يشكل الكافئين جزئياً معقد -π كارهاً للماء مع حمض كلورجينيك بنسبة مولية 1:1. وفي القهوة السائلة يوجد كل من 10% من الكافئين و6% من الحمض كلورجينيك الموجودين في القهوة على شكل المعقد المذكور. ولا ينقص الكافئين الموجود في الحبات عند التحميص إلا بقدر لا يكاد يذكر. يستخدم كل من الكافئين المحضر بعملية نـــزع الكافئين والكافئين التخليقي في الصناعات الدوائية والمشروبات الغازية يحضر الكافئين التخليقي بمثيلة الكزانثين الذي يخلق من حمض اليوريك والفورماميد.

6.3.3.1.21 تريغونلين وحمض النيكوتينك Trigonelline, Nicotinic Acid

يوجد التريغونلين (N-ميثيل حمض نيكوتينك) في البن الأخضر بنسبة تصل حتـــى 0.6%، ويتفكك منه ما نسبته 50% أثناء التحميص. وتشتمل منتجات التدرك على حمض النكوتينك والبريدين و3-ميثيل بيريدين. وميثيل استر حمض النكوتينك وعدد من المركبات الأخرى.

الجدول 7.21: مواد الرائحة في القهوة المحمصة (البن المحمص) – نتائج تحليل التخفيف

مواد الرائحة
Acetaldehyde, methanethiol, propanal, methylpropanal, 2-/3-methylbutanal, 2,3-butandione, 2,3-pentandione, 3-methyl-2-buten-1-thiol, 2-methyl-3-furanthiol, 2-furfurylthiol, 2-/3-methylbutyric acid, methional, 2,3,5-trimethylthiazole, trimethylpyrazine, 3-mercapto-3-methyl-1-butanol, 3-mercapto-3-methylbutylformiate, 2-(1-mercaptoethyl)-furan, 2-methoxy-3-isopropylpyrazine, 5-ethyl-2, 4-dimethylthiazole, 2-ethyl-3, 5-dimethylpyrazine, phenylacetaldehyde, 2-ethenyl-3, 5-dimethylpyrazine, linalool, 2,3-diethyl-5-methylpyrazine, 3,4-dimethyl-2-cyclopentenol-1-one, guaiacol, 4-hydroxy-2, 5-dimethyl-3(2H)-furanone, 3-isobutyl-2-methoxypyrazine, 2-ethenyl-3-ethyl-5-methylpyrazine, 6,7-dihydro-5-methyl-5H-cyclopentapyrazine, (E)-2-nonenal, 5-ethyl-4-hydroxy-2-methyl-3(2H)-furanone, 3-hydroxy-4,5-dimethyl-2(5H)-furanone, 4-ethylguaiacol, p-anisaldehyde, 5-ethyl-3-hydroxy-4-methyl-2(5H)-furanone, 4-vinylguaiacol, (E)-β-damascenone, bis(2-methyl-3-furyl)disulfide, vanillin

7.3.3.1.21 مواد الرائحة Aroma Substances

يتصف الجزء المتطاير من القهوة المحمصة بأن له تركيباً بالغ التعقيد. وقد أمكنت تحاليل التخفيف (التمديد) (قارن 2.2.5) من التعرف على 850 مركباً متطايراً حتـــى الآن، لم يدرج منها في (الجدول 7.21) سوى 40 مركباً ليس إلا، لها إسهام في شذا القهوة المعروف. ويمكن، بالفعل، لثمانية وعشرين مركباً من مركبات الرائحة (الشذا) بالتراكيز التـــي توجد عليها في القهوة العربية السائلة المحمصة باعتدال (الجدول 8.21) أن تقارب في رائحتها تلك التـــي لهذا النوع من القهوة. ويتحسن هذا التقارب بأفضل مما هو عليه لدى إضافة 4-ميثوكسي-2-ميثيل بوتان-2-ثيول (الفقرة 5.2.3.5) التـــي لها تركيز يساوي 0.022

ميكروغرام/كغ في شراب القهوة.

الجدول 8.21: تراكيز مواد الرائحة في البن العربـــي من كولومبيا[a] مردود مواد الرائحة في إنتاج الشراب[b]

الرقم	الرائحة/المجموعة	التركيز (ملغ/كغ)	المردود (%)
	مجموعة حلاوة/شبيهة الكراميل		
1	Methylpropanal	28.2	59
2	2-Methylbutanal	23.4	62
3	3-Methylbutanal	17.8	62
4	2,3-Butandione	49.4	79
5	2,3-Pentandione	36.2	85
6	4-Hydroxy-2,5-dimethyl-3(2H)-furanone (HD3F)	120	95
7	5-Ethyl-4-hydroxy-2-methyl-3(2H)-furanone (EHM3F)	16.7	93
8	Vanillin	4.1	95
	مجموعة ترابية		
9	2-Ethyl-3,5-dimethylpyrazine	0.326	79
10	2-Ethenyl-3,5-dimethylpyrazine	0.053	35
11	2,3-Diethyl-5-methylpyrazine	0.090	67
12	2-Ethenyl-3-ethyl-5-methylpyrazine	0.017	25
13	3-Isobutyl-2-methoxy-pyrazine	0.087	23
	مجموعة كبريتية/محمصة		
14	2-Furfurylthiol	1.70	19
15	2-Methyl-3-furanthiol	0.064	34
16	Methional	0.239	74
17	3-Mercapto-3-methylbutyl-formiate	0.112	81
18	3-Methyl-2-butene-1-thiol	0.0099	85
19	Methanethiol	4.55	72
20	Dimethyltrisulfide	0.028	n.a.
	مجموعة دخانية/فينولية		
21	Guaiacol	3.2	65
22	4-Ethylguaiacol	1.6	49
23	4-Vinylguaiacol	55	30
	Fruity group		
24	Acetaldehyde	130	73
25	Propanal	17.4	n.a.
26	(E)-β-Damascenone	0.226	11
	مجموعة التوابل		
27	3-Hydroxy-4,5-dimethyl-3(5H)-furanone (HD2F)	1.58	78
28	5-Ethyl-3-hydroxy-4-methyl-2(5H)-furanone (EHM2F)	0.132	n.a.

[a] درجة التحميص: وسط

[b] مردود مواد الرائحة من تحضير الشراب (II) بتقطير مسحوق البن (45 غ) بالماء (عند 90°م).

na: غير محلل.

تتألف سيماء الرائحة القهوة من المسحات التالية: حلاوة/شبيهة الكراميل وترابية وكبريتية/صدئية ودخانية/فينولية. ويظهر (الجدول 8.21) أن أغلب مواد الرائحة يمكن ردها إلى هذه المسميات. أما مواد الرائحة الأخرى فلها رائحة (شذى) الفاكهة أو التوابل. ويمكن تمييزها الواحدة عن الأخرى، في سيماء الرائحة عندما تكون تراكيزها أعلى بشكل محسوس من القيم في

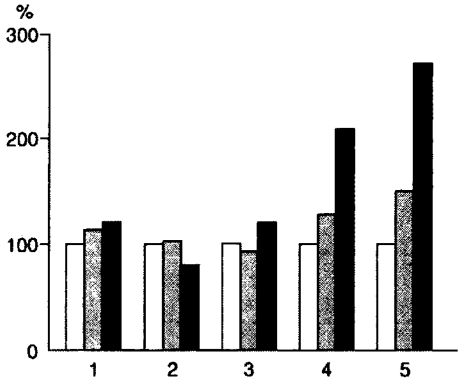
(الجدول 8.21). وتظهر تجارب الحذف (الفقرة 7.2.5) أن 5-فورفوريل ثيول هو المساهم الأبرز في رائحة القهوة.

أما طلائعه فهي عديد السكريدات المحتوية الأرابينوز مثلاً، أربينوغالاكتان، إلى جانب السيستئين بشكليه المرتبط والحر. هناك جزء لا يستهان به من الفورفوريل ثيول والثيولات الأخرى المدرجة في (الجدول 8.21) في القهوة المحمصة على شكل ثنائي سلفيد مرتبط بالسيستئين، وببتيدات -SH، وبالبروتين. وعند التحميص يتعزز تشكل الفورفوريل ثيول بالمحتوى من الماء وpH الحمضية بعض الشيء، وتتحرر في هذه الشروط طليعة الأرابينوز في عديد السكريدات بالحلمهة الجزيئية.

الجدول 9.21: مركبات الرائحة الأساسية (الرئيسة) للتمييز بين القهوة العربية وروبستا

مواد الرائحة	التركيز (ملغ/كغ)	
	العربية	روبستا
2-Ethyl-3,5-dimethylpyrazine	0.326	0.940
2,3-Diethyl-5-methylpyrazine	0.090	0.310
Guaiacol	3.2	28.2
4-Ethylguaiacol	1.61	18.1
4-Vinylguaiacol	55	178

يحتوي البن من الصنف روبستا ألكيل البيرازين والفينولات بتراكيز أعلى منها في صنف البن العربي (الجدول 9.21). وينجم عن ذلك اشتداد في المسحة الترابية والمسحة الدخانية/الفينولية في سيما الرائحة (الشذى). وتكون القهوة العربية عادة أكثر غنى بالمواد المكونة للرائحة من مجموعة الرائحة الحلوة وشبه الكراميل. تنتج رائحة القهوة الخام الشبيهة بالبازلاء وبمسحة الرائحة الشبيهة بالبطاطا عن المركبين 3-ألكيل-2-مثيوكسي بيرازين و3-آيزوبوتيل-2-ميتوكسي بيرازين اللذين يمتلكان أعلى قيمة للرائحة. ونظراً لأنهما من المركبات الثابتة فإنهما يظلان ثابتين إبان عملية التحميص. لكن هذه العملية تعطي حوامل رائحة ذات عبير شديد، يطغى بذلك على رائحة الميتوكسي بيرازين. وأحد عيوب الرائحة، المتمثل في مذاق البطاطا (الجدول 10.21) لا ينتج في البن المحمص إلا عند الازدياد المفرط في تركيز ألكيل-ميثوكسي بيرازين. يخلّق هذا النوع من المركبات بالبكتريا التي تنفذ في ثمرة البن بعد أن تكون الحشرات قد أنجزت أساس عملها. وبشكل خاص يزداد كل من الفورفوريل ثيول والفواياكول بازدياد درجة التحميص (الشكل 2.21).



الشكل 2.21: تغيرات تراكيز المواد الناشرة للرائحة أثناء عملية التحميص (بحسب *Mayer* وزملائه 1999). بن عربي من كولومبيا حمص بعض الشيء □ باعتدال ▩ بقوة ■ *1* 3,2-بوتان ديون، *2* 4-هدروكسي-5,2-ثنائي ميثيل-3(2H)-فورانون *3* 2-ايثيل-5,3-ثنائي ميثيل بيرازين، *4* 2-فورفوريل ثيول، *5* غواياكول

الجدول 10.21: عيوب الرائحة في البن

عيب الرائحة	مادة الرائحة الرئيسية	السبب
رائحة فينولية، دوائية، عفنة، دوائية	2,4,6-ثلاثي كلوروانيسول	تدرك المبيدات الفطرية
عفن	2-ميثيل آيزوبورينول	الميكروبات
نكهة البطاطا	ألكيل ميثوكسي بيرازينات	مجموعة الحشرات والجراثيم
رائحة فاكهة، شبيهة بالعلف	ايثيل استر حمض حلقي هكسان الكربوكسيل	تخمر غير مسيطر عليه

ليست رائحة البن ثابتة فالمسحة الطازجة تفقد بسرعة، ومن بين مواد الرائحة الشديدة التطاير يكون الميثانيثول أسرعها تبخراً، يليه الأسيت ألدهيد (الجدول 11.21).

وتتغير سيماء الرائحة بسبب بقاء المواد البطيئة التطاير من الفورانونات (الجدول 11.21) ونتيجة لذلك ينهار ميزان الرائحة بسبب رائحة التوابل للمركب HD2F (الفقرة 5.3.7.12) لأنه قابل للكشف بشكل فردي. ففي حال التخزين المكشوف للحبات الخام، يكون فقد مواد الرائحة العالية التطاير، أدنـــى بشكل محسوس، إذ لا يتعدى تطاير ميثان ثيول 11% خلال 15 دقيقة في درجة حرارة الغرفة بدلاً من 43%.

الجدول 11.21: فقد المواد الناشرة للرائحة في البن المطحون المخزون على المكشوف

المادة الناشرة للرائحة	الفقد (%)[a]
ميثانثيول	66
اسيت ألدهيد	45
2-ميثيل بوتانال	32
3-ميثيل بوتانال	27
2-فورفوريل ثيول	23
3-ايزوبوتيل-2-ميثوكسي بيرازين	21
غاياكول	18
2-ايثيل-5,2-ثنائي ميثيل بيرازين	12
4-فاينيل غاياكول	5
4-هيدروكسي-5,2-ثنائي ميثيل-(2H)3- فورانون (HD3F)	1.4
3-هيدروكسي-5,4-ثنائي ميثيل-(5H)2- فورانون(HD2F)	1.1

[a] الفقد خلال 30 دقيقة في درجة حرارة الغرفة.

8.3.3.1.21 المعادن Minerals

كما هي الحال مع جميع المواد النباتية، يأتـــي عنصر البوتاسيوم في طليعة مقومات (مكونات) رماد البن (1.1%) يليه الكلسيوم (0.2%) والمغنـــزيوم (0.2%) وأكثر الاينونات وجوداً الفوسفات 0.2% والسلفات (0.1%) مع وجود آثار زهيدة من عناصر أخرى.

9.3.3.1.21 مكونات أخرى

توجد المركبات السمراء (الميلانويدينات) في الجزء الذواب من البن المحمص. ويتراوح وزنها الجزيئي بين 5-10ك.دالتون وهي تشتق من تفاعلات ميّار أو من تكرمل السكريات. وما تزال الحاجة إلى إماطة اللثام عن بنـــى هذه المركبات قائمة. ويبدو أن حمض كلوجنينك له دوره في تفاعلات الاسمرار هذه إذ أمكن تعرف على حمض الكافئيك في حلامات الميلانويدينات.

4.3.1.21 مشروب القهوة Coffee Beverages

لابد من أجل تحضير مشروب قهوة تحتفظ فيه بعبيرها ومحتواها العالي من النكهة والمكونات المنبهة، من تحقق عدد من الشروط المسبقة لذلك. تؤدي إجراءات الغليان والاستغسال والترشيح إلى ظهور تنوعات المجموعة المكونة. ففي الغرب يكمن الاستمتاع بالقهوة سائلاً رائقاً، ومشروباً صافياً شفافاً، أما في الشرق فيحضر شراب القهوة من القهوة المطحونة ناعماً والماء الغالي، فتشرب على شكل سائل عكر مع ثفالة (القهوة التركية)، ويحضر مستخلص القهوة بغلي القهوة مدة 10 دقائق في الماء ثم ترشح بعدئذ. تضاف القهوة المطحونة في طريقة تحضير القهوة بالغليان، إلى الماء، الذي يسخن حتـــى الغليان خلال أمد قصير ثم ترشح. أما في طريقة النقوع فيصب الماء الساخن على كيس مليء بمطحون القهوة مع تدويم الكيس في إبريق ماء ساخن بين الحين والآخر لمدة 10 دقائق، أما في طريقة الترشيح – الترويق توضع القهوة المطحونة ناعمة على شبكة داعمة (ورق ترشيح أو قطعة من قماش الموسلين أو مرشح مثقب من البلاستيك أو الزجاج المُحجّر... الخ) ثم تستخلص بالتنقيط أو بالرش بالماء الساخن، أي بالترشيح البطيء بفعل الجاذبية. ولا تختلف هذه الطريقة، من حيث المبدأ، عن الطريقة المستخدمة في أغلب آلات القهوة. ففي آلة (الاكسبرسو) وهي ذات منشأ إيطالي، تستخلص القهوة لأمد قصير بالماء فوق المسخن (-110 100°م)، وتسرع عملية الترشيح بالبخار المضغوط، 4-5 بار. يتصف المشروب المفرط في القوة بأنه عكر، ويحضر من بن محمص حتـــى اللون الداكن ومطحون حديثاً. ينبغي أن لا تتجاوز درجة حرارة الماء 85-95°م، وذلك للحصول على مشروب محتفظ برائحته ويستبقي أغلب المواد الطيارة. ومن الواضح أن جودة الماء لها دورها، وبخاصة عندما يكون للماء تركيب غير اعتيادي (مثلاً بعض مياه الينابيع المعدنية، والمياه الزائدة القساوة والمياه المكلورة) يمكن أن تحط/تقلل من شأن جودة مشروب القهوة. وتفقد القهوة السائلة، إذا تركت فترة طويلة، كثيراً من مذاقها.

الجدول 12.21 تركيب مشروبات القهوة[a]

المكون	المحتوى (% من الوزن الجاف)
بروتين[b]	6
عديد السكريدات	24
سكروز	0.8
أحادية السكريد	0.4
شحميات	0.8
حموض طيارة	1.4
حموض غير طيارة	1.6
حموض كلوروجينيك	14.8
كافئين	4.8
تريغونيللين	1.6
حمض النيكوتينك	0.08
مركبات الرائحة الطيارة	0.4
معادن	14
مقومات غير معروفة (أصبغة، مركبات مرة المذاق، الخ)	29.4

[a] قهوة عربية، محمصة باعتدال 50 غ/ل.

[b] محسوبة على أساس مجموع الحموض الأمينية بعد الحلمهة الحمضية.

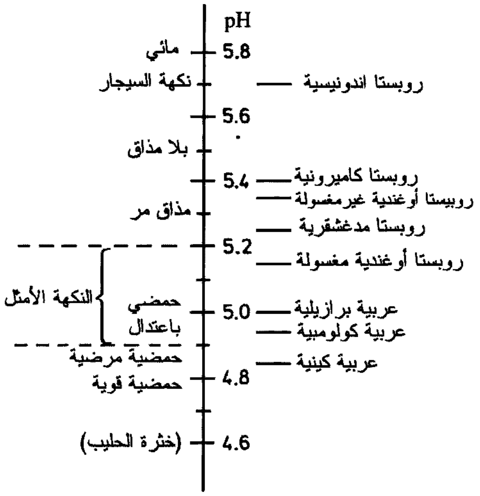
ومن أجل مشروب القهوة النظامي يستخدم مقدار 50 غ من البن المحمص/ليتر (7.5غرام/لكل فنجان 150 مل)، ومن أجل القهوة من النوع (موكا)، يستخدم 100 غ/ل، ومن أجل الاكسبرسو الإيطالي 150 غ/ل. وتبلغ نسبة ما ينحلُّ من البن المحمص

نحو 18-35% وذلك بحسب حجم أجزاء الحبة وطريقة التحضير. ولا تزيد المواد الصلبة في مشروب القهوة على 1-3%. يعرض (الجدول 12.21) تركيب القهوة المغلية.

يعتمد مذاق القهوة إلى حد بعيد على pH سائل القهوة المغلي، ويفترض في pH سائل القهوة المحضر بغلي 42.5غ/ل من البن المحمص باعتدال أن تكون 4.9-5.2 وعند pH < 4.9 يصبح طعم القهوة حامضياً، وعند pH > 5.2 يضيع طعم القهوة ويصبح مذاقها مذقاً ومراً. وتعطي أنواع البن المختلفة في منشئها مستخلص قهوة بقيم pH مختلفة.

وعلى وجه عام تزيد أنواع البن الروبستا في قيم الـــ pH على أنواع القهوة العربية.

يبين (الشكل 3.21) العلاقة بين pH ونكهة مستخلص بعض أنواع القهوة ذات المنشأ المعروف.



الشكل 3.21: نكهة مغلي القهوة المحمصة وعلاقتها بقيم الـــ pH (بحسب *Vitzthum*، 1976)

الجدول 13.21: لاكتونات حمض الكينيك المرة في مشروب القهوة المنـــزوعة الكافئين[a]

الرقم	لاكتون حمض الكونيك (الكوينيد)[b]	العتبة[c]	التركيز (mg/l)
I	3-0-كافويل-γ-	13.4	33.15
II	4-0-كافويل-γ-	12.1	19.68
III	4-0-كافويل، موكو-γ-	11.2	8.27
IV	5-0-كافويل، موكو-γ-	9.7	6.12
V	5-0-كافويل، ايبي-δ-	60.5	3.28
VI	3-0-فيرويل-γ-	13.7	6.75
VII	4-0- فيرويل-γ-	13.7	3.03
VIII	4,3-ثنائي الكافويل-γ-	4.9	5.40
IX	5,4-ثنائي الكافويل-موكو-γ-	4.9	1.65
X	5,3-دي كافويل-ايبي-δ-	24.9	0.80

[a] محضرة بالتصفية والترشيح (بالتزحيل) لمسحوق بن (54 غ) مع الماء (80م°، 1.1) ليتر.

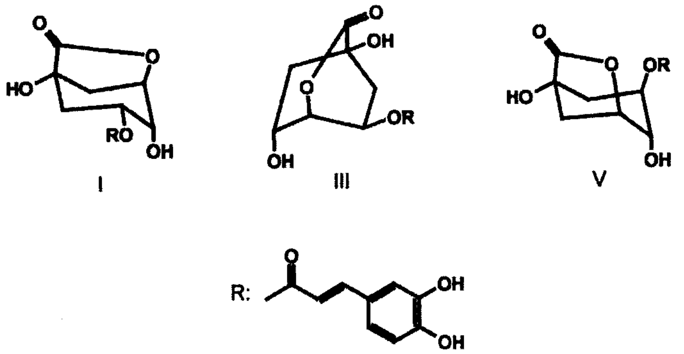
[b] بنية اللاكتونات I، II و V مبينة في (الصيغة 4.21).

[c] عتبة المذاق المر.

يقوم الفرق بين رائحة سائل القهوة المغلية والبن المطحون على مسحة أشد بالرائحة الفينولية الأقرب إلى رائحة الزبدة

الشبيهة بالكراميل ومسحة التحميص الأضعف. يتسبب بهذه التغيرات إنزياح تراكيز مواد الرائحة أثناء الغلي (الجدول 8.21). تبلغ نسبة ما يستخلص من المركبات مثل 3,2-بوتان ديون، والفورانونات 6 و7 و27 ،2-ايثيل-5,3-بيرازين، والثيولات 17 و18، نحو > 75%، بينما لا يمر إلى السائل المغلي من 2-اثينيل-3-ايثيل-5-ميثيل بيرازين و3-ايزو-بوتيل-2-ميثوكسي بيرازين، و2-فورفوريل ثيول وβ-داماسينون أكثر من 25% أو أدنـــى. يعزى المردود المنخفض من 2-فورفوريل ثيول جزئياً إلى التفاعلات التـــي تحدث أثناء عملية الترشيح والتصفية التـــي يخضع لها مسحوق البن.

يرجع المذاق المر في شراب القهوة إلى كل من الكافئين ولاكتونات حمض الكينيك المبينة في (الجدول 13.21). وبموجب ذلك يمكن القول أن المسؤول عن الطعم المر في مشروب القهوة المنـــزوع الكافئين يرجع إلى تلك اللاكتونات وحدها (الجدول 13.21) وبالرغم من أن تراكيز اللاكتونات VII-III وIX وX في المشروب أدنـــى من تراكيز عتبتها (انظر الجدول 13.21)، لكنها تسهم مجتمعة في المذاق المر (انظر الفقرة 5.1.2 بشأن التأثير التجمعي).



(4.21)

4.1.21 منتجات القهوة Coffee Products

سيُعْنى النقاش بمنتجات القهوة التالية: القهوة الفورية والقهوة المنـــزوعة الكافئين والمنتجات التـــي تحوي مضافات.

1.4.1.21 القهوة الفورية /سريعة التحضير Instant Coffee

تحضر القهوة الفورية (الذوابة) باستخلاص البن المحمص. وكانت أولى الطرائق المطورة والمقبولة تلك التـــي تنسب إلى (*Morgenthaler*) في سويسرا في 1938، وفيها يستخلص البن المطحون، على دفعات، تحت الضغط في حشد من المرشحات أو بطريقة مستمرة في آلات الاستخلاص. وقد تصل درجة حرارة الماء إلى 200°م، بينما لا تزيد درجة حرارة المستخلص الخارج من خلية الاستخلاص الأخيرة على 40-80°م. تمتلك المستخلصات تركيزاً يقارب 15%، وتبخر في مبخرات غشائية تحت الفراغ إلى أن يصل المحتوى من المادة الصلبة إلى 35-70% ولجعل فقد الرائحة أصغرياً يبخر الاستخلاص بمرحلتين، ففي المرحلة اللطيفة، يستحصل المستخلص الأول بمحتوى من المادة الصلبة يبلغ 25-27%، ويحمل النسبة الأعظم من الرائحة. يمزج هذا المستخلص بدون تراكيز، مع مستخلص ثان الذي كان قد حضر في شروط قاسية وأخضع للتركيز. إلى جانب ذلك يمكن فصل ركازات الرائحة بالتشليح، ويمكن إضافتها فيما بعد قبل التجفيف أو بعده. يعطي الاستخلاص التقنـــي مردوداً يساوي 36-46%. ويشتمل المزيد من المعالجات التجفيف بالترذيذ أو التجفيد، (Freeze-drying)، ففي الطريقة الأخيرة يرغى المستخلص السائل ثم يجمد في تيار من الهواء البارد أو غاز خامل -40°م ثم يحول إلى حبيبات (حجم الحبيبة 2-3ملم)، ثم يغربل ويجفف تحت الفراغ في الحالة المجمدة. أما مستخلص القهوة المجفف بطريقة الترذيذ فيمكن جعله حبيبياً بطريقة الوسادة المهتزة بالبخار أو بالرذاذ.

يتصف المسحوق المنتج بأنه مسترطب وغير ثابت. يعبأ في أوانـــي من الزجاج أو أنه يعبأ تحت الفراغ في علب معدنية أو في أكياس ورقية مغلفة برقائق من الألمنيوم أو أكياس مرنة من البولي ايثيلين أو أكياس من رقائق مضاعفة أو أن يعبأ في أوانـــي بلاستيكية كتيمة ضد الهواء، وذلك إما تحت الفراغ أو في جو من غاز خامل.

تسوق القهوة الفورية، بأنواع متعددة، مثلها في ذلك مثل القهوة المحمصة، مثلاً بشكل قهوة محمصة نظامياً أو بشكل اسبرسو شديدة التحميص، غامقة اللون، أو بشكل قهوة خالية من الكافئين. تحتوي القهوة الفورية رطوبة بنسبة 1.0-6.0% وتتكون المادة الجافة من 7.6-14.6% من معادن وعلى 3.2-13.1% ومن سكريات مختزلة (محسوبة على أساس غلوكوز) وعلى 2.4-10.5% غالاكتومانان وعلى 12% من حموض عضوية منخفضة الجزيئات، وعلى 15-28% من صباغ بنـــي وعلى 5.4-2.5% كافئين و1.56-2.60% من ثلاثي الفونيللين ولا يقتصر استخدام هذا المنتج على تحضير مشروبات القهوة، بل أيضاً كمنكهات للحلوى، والكعك والبسكويت والمثلجات.

2.4.1.21 القهوة المنـــزوعة الكافئين Decaffeinated Coffee

ليست تأثيرات الكافئين الفيزيولوجية نافعة أو يمكن تحملها مع كل فرد. لذلك ثمة العديد من العمليات التـــي طورت لنـــزع الكافئين (<0.1%) من القهوة. ويستخدم عادة الخطوات العملية التالية:

- انتفاخ البن الخام بالماء أو البخار في 22-100°م إلى أن يصبح محتوى الماء نحو 30-40%.
- استخلاص معقد الكافئين – والبوتاسيوم – وكلور جينات بمذيب مشبع بالماء (من كلوريد الميثيلين وخلات الايثيل) في 60-150°م.
- معالجة بالبخار في 100-110°م لنـــزع المذيب (نزع الرائحة).
- التجفيف بالهواء الساخن أو تحت الفراغ في 40-80°م.

هناك عملية غير مباشرة أخرى تستخدم في USA وفيها بادئ ذي بدء تستخلص كل المركبات الذوابة في الماء بما فيها الكافئين من حبات البن الخضراء. تقوم عملية نزع الكافئين من المستخلص المائي باستخدام مذيب عضوي (مثلاً ثنائي كلوروايثان) ثم تعاد إضافتها إلى الحبات الخضراء ثم تبخر حتـــى الجفاف مع الحبات. يمكن أيضاً نـــزع الكافئين من البن الخام المنتفخ بـــ CO_2 فوق الحرج (النقطة الحرجة، 31.0°م، 73.8بار) في 40-80°م وضغط 200-300 بار، ويعدّ ضغط بخار ثنائي أكسيد الكربون العالي في الشروط العادية ضمانة لإعطاء ناتج خال من باقيات المذيب. وإلى جانب استخلاص الكافئين، يمكن لهذه الطريقة أن تستعمل في استخلاص المواد الفعالة في الرائحة وفي المذاق من الأعشاب وغيرها من المواد النباتية.

3.4.1.21 القهوة المعالجة Treated Coffee

يعد كل من مركبات (التحميص) والحموض الفينولية وشموع القهوة، مواد منفرة في البن المحمص. وقد طور العديد من العمليات لفصل هذه المقومات وبالتالي جعل القهوة المحمصة محتملة من قبل الناس الحساسين. وقد تحرى Lindrich (1927) تأثير تبخير حبوب البن الخضراء بدون استخلاص الكافئين، في إزالة بعض المواد، مثلاً الشمع وحلمهة الحموض كلورجينيك. تغسل في الطريقة التـــي طورها باخ (1957)، حبات البن المحمصة بثنائي أكسيد الكربون السائل. وتزال في طريقة أخرى شموع سطح من الحبات الخام باستخدام مذيب عضوي منخفض درجة الغليان يتبع ذلك التعريض للبخار، كما في طريقة *لندريخ*. وتراقب نجاعة نزع الشمع بتحليل الحمض الدسم من التربتاميد الذي سلف ذكره للتو (3.3.3.1.21).

5.1.21 بدائل القهوة ومضافاتها Coffee Substitutes and Adjuncts

1.5.1.21 مقدمة Introduction

يُعنـــى ببدائل القهوة أو بما ينوب منابها تلك الأجزاء المحمصة من النباتات أو من مصادر أخرى تحوّر بحيث تعطي في الماء الساخن فعلياً شبيهاً بالقهوة، يقوم مقامها أو يمزج معها.

تتألف مضافات القهوة (أو توابل القهوة) من أجزاء محمصة من النبات أو مواد مشتقة من النباتات، ممزوجة بالسكر أو أنها مزيج من مواد المصادر الثلاثة، وعندما يضاف إليها مكونات أخرى تستخدم بديلاً عن القهوة أو مضافة إليها. تتباين المواد الأولية التـــي تصنع منها هذه المنتجات: الشعير، والجودار والميلو (من نوع حبوب الدخن) وبذور أخرى مماثلة غنية بالنشاء، و(مولت) الشعير والجودار ومولت أنواع حبوب أخرى و(الهندباء) والشمندر السكري والجزر وأنواع أخرى من الجذور والتين والتمر وثمار الخرنوب (خبز القديس حنا) والفواكه السكرية الأخرى، وفستق العبيد، وفول الصويا والبذور الزيتية الأخرى وثمار البلوط المنـــزوعة الدسم جزئياً أو كلياً وأجزاء النباتات الأخرى الخالية من التانين، وأخيراً أنواع السكريات.

عرفت بدائل القهوة منذ أمد طويل، ولعل أشهر الأمثلة عليها مغلي القهوة المحضر من جذور الهندباء (برية Chichoricum intybus var. sativum، أو المشروبات الرائقة التـــي تحضر من الحبوب المحمصة.

2.5.1.21 تصنيع المواد الخام Processing of Raw Materials

تخزن المواد الخام على حالها (الحبوب والتين) أو تخزن لحين المعالجة بشكل شرائح مجففة (مثلاً المحاصيل الجذرية كالهندباء والشمندر السكري). وبعد التنظيف المتقن تجرى عمليات النقع والسلق والتبخير في أدنان التبخير أو قدور الضغط. يتبع ذلك التحميص في درجة حرارة سقفها 180-200°م، وقد يلحق ذلك إما بصقل الحبوب أو بتلبيسها بالسكر.

تتطلب صناعة بدائل القهوة وما ناب منابها، عصير السكر السائل (القصب أو دبس الشوندر أو شراب سكر - نشا مستخلص النبات) يعرض للكرملة، في طباخ بالتسخين فوق 160°م في الضغط الجوي. يتصلب المنتج الأسمر الغامق معطياً كتلة زجاجية، شديدة الاسترطاب ثم تطحن.

تحضر بدائل القهوة بشكل مسحوق من المواد الأولية الموافقة كما في حالة القهوة الحقيقية، بإحدى عمليات التجفيف، بطريقة الرذاذ أو باستخدام السير الناقل أو المجفف الأسطوانـــي. يتدرك النشاء الموجود في المواد الخام، بالدياستاز، إلى سكاكر تتكرمل بسهولة وتصبح ذوابة في الماء في تصنيع بدائل القهوة أثناء النقع أو التبخير، وبشكل خاص أثناء خطوات تكوين المولت. وهذه هي الحالة مع قهوة المولت.

إن مواد الكرملة (مرة الطعم) المكونة في خطوة التحميص والتـــي تؤمن اللون والرائحة للنقيع هي مشتقة من المواد الغنية بالسكريات (نشا، انيولين، سكروز). بما أن البذور الزيتية تولد الزنخ فإن تصنيع المواد الغنية بالمواد السكرية مفضل على المواد الزيتية أو الغنية بالبروتين.

أخضعت الزيوت حاملة الرائحة من المنتجات المحمصة، إلى تحاليل دقيقة مفصلة لاسيما قهوة (المالت) والهندباء. وقد تعرف على العديد من المكونات ذاتها في كل من هذه الزيوت ومواد رائحة القهوة الطيارة إلا أن الفرق الأساسي يبدو أنه يكمن في أن المواد الحاوية الكبريت بأعدادها الكبيرة، مثلاً 2-فورفوريل ثيول، أقل وجوداً في المواد البديلة منها في حبات البن المحمصة.

3.5.1.21 المنتجات الفردية Individual Products

1.3.5.1.21 قهوة الشعير Barley Coffee

تحضر قهوة الشعير أو (الجودار أو الذرة أو القمح) بتحميص الحبوب المنتقاة بعد النقع أو التبخير. يحتوي المنتج نحو 12%

من الرطوبة وفيه نحو 4% من الرماد.

2.3.5.1.21 قهوة المالت Malt Coffee

تصنع قهوة المالت من مالت الشعير (شعير منبت) بتحميصه بدون أو مع خطوة إضافية بتعريضه للبخار. يحتوي هذا النوع من بدائل القهوة 4.5% من الرطوبة و2.6% من المعادن، و74.7% من السكريات (بالحساب) و1.8% دسماً، و10.8% بروتيناً خاماً، و5.6% ألياف خام، كما أنه يعطي مستخلصاً منه 42.4% ذواباً في الماء كذلك اكتشف وجود عديد الفحوم الهيدروجينية العطرية الحلقية فيه. تصنع قهوة مالت الجودار والقمح بالطريقة ذاتها من المادة الأولية المقابلة.

3.3.5.1.21 قهوة الهندباء Chicory Coffee

تصنع قهوة الهندباء بتحميص جذور الهندباء المنظفة مع إمكانية إضافة شوندر السكر، ومقدار ضئيل من الدسم الصالح للأكل أو الزيت مع الملح والكربونات القلوية، ويتبع ذلك بطحن المنتج المحمص مع خطوة تبخير إضافية أو بدونها أو بالمعالجة بالماء الساخن. تحتوي الهندباء وسطياً 13.3% رطوبة و4.4% معادن و68.4% سكريات، و1.6% دسم، و6.8% بروتين خام، و5.5% ألياف خام، وتُعطى مستخلصاً ذواباً في الماء بنسبة 64.6%.

4.3.5.1.21 قهوة التين Fig Coffee

تصنع قهوة التين من ثمار التين بعد تحميصها وطحنها مع خطوة تبخير إضافية أو بدونها أو بالمعالجة بالماء الساخن. تحتوي قهوة التين 11.4% رطوبة، و70.2% من السكريات، و3.0% من الدسم، وتعطي مستخلصاً ذوباً في الماء نسبته 67.9%.

5.3.5.1.21 قهوة ثمار البلوط Acorn Coffee

يصنع هذا النوع من القهوة من ثمار البلوط، بعد تخليصها من القشرة الخارجية والداخلية، وذلك بالطريقة ذاتها التي تصنع فيها القهوة. وهي تحتوي وسطياً نحو 10.5% رطوبة، و73% من السكريات، وتعطي مستخلصاً ذواباً في الماء بنسبة 28.90%.

6.3.5.1.21 المنتجات الأخرى Other Products

تتكون مزائج بدائل القهوة والمنتجات المصممة لهذا الغرض، من مزائج من المواد المذكورة أعلاه من بدائل القهوة وما ينوب عنها وبعض من حبوب القهوة. وتصنع كل من بدائل القهوة وما ينوب عنها الحاوية الكافئين بدمج مستخلص الكافئين النباتي في البديل، قبل أو أثناء أو بعد عملية التحميص. ولا يتجاوز المحتوى من الكافئين 0.2% فقط في مثل هذه المنتجات.

2.21 الشاي والمنتجات الشبيهة بالشاي Tea and Tea-Like Products

1.2.21 تمهيد Foreword

يتألف الشاي بأنواعه المختلفة من الفروع الطرية اليانعة لشجيرات الشاي التي تتكون من الوريقات اليانعة والبراعم، التي تعالج وفق التقاليد المتبعة في بلد المنشأ. وقد زرعت شجيرة الشاي في كل من الصين واليابان قبل المسيح بأمد طويل. وتنتشر في الوقت الحالي مزارع الشاي في كل من الهند والباكستان وسيريلانكا وأندونيسيا وتايوان وأفريقيا الشرقية وأمريكا الجنوبية... الخ. يبين (الجدول 14.21) بعض المعطيات بشأن إنتاج الشاي.

ثمة ثلاثة أنواع رئيسة لشجيرة الشاي الدائمة الخضرة (*Camellia sinensis*, synonym *Thea sinensis*)، منها ثلاثة أنواع الأكثر أهمية والأوسع انتشاراً، النوع الصيني نوع Sinensis صغير الأوراق وصنف الاسام Assam (صنف Assamica عريض الأوراق هي الأكثر أهمية وانتشاراً في الزراعة، وعندما تنمو شجيرة الشاي بالشكل البري يصل ارتفاعها إلى 9 أمتار، ولكن لتسهيل عملية الجني في المزارع الخاصة بالشاي، يحافظ على الشجيرة بالتقليد لتبقى نبتة ضئيلة الارتفاع تنتشر فروعها بما لا يتجاوز ارتفاعها 1-1.5م.

يتكاثر النبات إما بالبذور أو التكاثر الخضري. وتنتشر شجيرات الشاي في المناطق الاستوائية والمدارية ذات الرطوبة العالية. يحل موسم القطاف الأول بعد مضي نحو 4-5 سنوات، ويستمر استثمار الشجرة حتى 60-70 عاماً. أما موسم الجني فيعتمد على المنطقة والمناخ ويستمر لمدة 8-9 أشهر كل عام، أو بطريقة أخرى يمكن قطف الأوراق على فترات تفصل بينها 6-9 أيام على مدار العام. وثمة 3-4 مواسم جني للشاي في الصين.

وكلما ازدادت أوراق الشاي المقطوفة ينعاً كانت جودته أفضل. وما يقطف من أوراق الشاي هو البرعم الأبيض المزغب والوريقتان المجاورتان الأكثر ينعاً (النوع الأشهر المعروف باسم وريقتان وبرعم)، ولكن قطاف الفروع الأكثر طولاً التي تحتوي أربع أوراق وأحياناً خمساً أو ستاً أمر مألوف. وتؤدي المعالجة التالية إلى إعطاء الشاي بنوعيه الأسود والأخضر.

الجدول 14.21: إنتاج الشاي في 2006 (1000 طن)

القارة	الكمية	البلد	الكمية
العالم	3649	الصين	1050
		الهند	893
أفريقيا	486	سيريلانكا	311
أمريكا الوسطى	1	كينيا	311
أمريكا الشمالية	–	تركيا	205
أمريكا الجنوبية والكاريبي	95	اندنوسيا	171
آسيا	3058	فيتنام	142
أوروبا	1	اليابان	92
استراليا	9	الأرجنتين	68
		إيران	59
		Σ (%) a	90

[a] الانتاج العالمي = 100%

2.2.21 الشاي الأسود Black Tea

في معالجة محصول الشاي لتحويله إلى شاي أسود، توضع الأوراق على رفوف أو في صواني وتترك لتذبل في غرف تجفيف أو تجفف في أسطوانات دوارة. ينزع، أثناء عملية التجفيف الماء، وتنخفض الرطوبة في الأوراق من 75% في الأوراق الطازجة إلى 55-65% بحيث تصبح الأوراق رخوة لينة وهو شرط لازم للمرحلة التالية من المعالجة: ألا وهي لف الأوراق دون تكسيرها. تدوم عملية تذبيل الأوراق في درجة حرارة 20-35°م لمدة 4-18 ساعة، إذ تخسر الأوراق الدقيقة المفرودة إبان ذلك نحو 50% من وزنها وهي عرضة للهواء أو لتيار من الهواء الساخن، كما في المجففات الأسطوانية. تلقم الأوراق في المرحلة التالية من المعالجة إلى أسطوانات لفافة في عملية تمهيئة لطيفة بدون ضغط، وذلك بهدف الوصول إلى توزع متجانس لإنزيمات بولي فينول أوكسيداز. توجد هذه الإنزيمات في خلايا النسيج الخارجي للأوراق وهي مفصولة عن ركائزها، يتبع ذلك بخطوة لف فعلية تخضع فيها نسيج أوراق الشاي إلى ترقيق بتأثير الأسطوانات الدوارة تحت الضغط. تتحرر عصارة الخلايا وتتأكسد

بأكسجين الهواء. تعد عملية اللف هذه تخميراً وتتم على درجة حرارة 25°م لأوراق الشاي المنشورة بطبقة رقيقة لا تتعدى في ثخانتها 3.5-7سم. يدوم التخمير التقليدي نحو 2-3 ساعة، تجفف أوراق الشاي المخمرة على سيور مجففة بعكس تيار من الهواء الساخن في درجة حرارة نحو 90°م إلى أن ينخفض محتواها من الماء إلى 3-4%. تسخن أوراق الشاي في هذه العملية إلى 80°م حيث تكفي لتعطيل أكسيداز البولي فينول. تتجمد العصارة المتحررة أثناء اللف والتخمير، في مرحلة التجفيف، على الشعيرات الدقيقة على سطح الورقة. ويكون مستخلص الشاي هذا بلون ذهبي أو فضي. وتشكل هذه (الإمارات) التي تدل على الجودة العالية التي تذوب أثناء الغلي، أما مواد الرائحة فتتكون أثناء التجفيف وتتغير الأوراق من اللون النحاسي الأحمر إلى الأسود (وبالتالي الشاي الأسود).

تستخدم الهند وسيريلانكا في معاملتها الأسطوانات الدوارة والآلات التي تعمل بشكل مستمر – الآلات المعروفة باسم CTC (سحق وتمزيق ولف). توفر هذه الآلات سحقاً آنياً مع طحن الشاي واللف، مما ينقص زمن اللف والتخمير إلى 1-2 ساعة، والنوع من الشاي المعروف باسم (إيرل غراي) هو شاي أسود جرى تعطيره مع زيت البرغاموت (النارنج).

3.2.21 الشاي الأخضر Green Tea

في صناعة الشاي الأخضر، تعد ظهور العمليات التأكسدية عاملاً سلبياً. وكلما كانت أوراق الشاي المستعملة في صناعة الشاي الأخضر طازجة كان الشاي المنتج أفضل. ونظراً لأن العمليات التأكسدية التي تحفز بإنزيمات الأوراق غير مرغوبة تتعطل الإنزيمات في مرحلة مبكرة وتحل العمليات الكيميائية الحرارية محل تفاعلاتها. وعلى العكس من صناعة الشاي الأسود، تحذف مرحلتا التجفيف والتخمير في معالجة الشاي الأخضر.

وهناك طريقتان لتصنيع الشاي الأخضر: يابانية وأخرى صينية. تشتمل الطريقة اليابانية على تبخير الأوراق المقطوفة الطازجة في 95°م يتبع ذلك التبريد والتجفيف. ثم تخضع الأوراق إلى عملية لف في درجة حرارة عالية في 75-80°م، أما في الطريقة الصينية فتوضع الأوراق الطازجة في محمص يسخن بفحم خشب عديم الدخان، وتحمص فيه. وبعد اللف والغربلة تأتي عملية التسخين على النار مرحلة أخيرة في إنتاج الشاي الأخضر. ينخفض محتوى الشاي الأخضر من التانين والكلوروفيل وفيتامين C والحموض العضوية، بعض الشيء أثناء المعالجة، وذلك نتيجة لتعطيل الإنزيم.

يبدو مغلي الشاي الأخضر بلون رائق خفيف وبمذاق مر. ويعطر في كل من اليابان والصين عادة بإضافة أزهار البرتقال أو الورد أو الياسمين. ويحتل كل من الشاي الأصفر والأحمر (*أولونغ*) مركزاً متوسطاً بين نوعي الشاي الأسود والأخضر، حيث الشاي الأصفر أقرب إلى الشاي الأخضر والشاي الأحمر أقرب إلى الشاي الأسود.

لا يشتمل إنتاج الشاي الأصفر على التخمير، ومع ذلك فإن جزءاً من التانين، أثناء التجفيف والتحميص، يخضع إلى التأكسد، لذلك يكون الشاي الأصفر أغمق لوناً من الشاي الأخضر.

أما الشاي الأحمر فيخضع إلى تخمر جزئي، ويتشكل نكهته الخلو من مسحة المذاق العشبي التي للشاي الأخضر، أثناء التحميص واللف في درجات الحرارة العالية.

4.2.21 درجات الشاي Grades of Tea

تحدد درجات الشاي بأعدادها التي تكاد لا تحصى في سوق التجارة، حسب المنشأ والمناخ والعمر وطريقة المعالجة ونوع الورقة. فيما يلي نسوق تصنيفاً اعتباطياً بعض الشيء:

- على حسب نوع الورقة (الشاي ذو الأوراق الكاملة السليمة)، مثلاً شاي بكو بزهر البرتقال، وبيكو البرتقال (يحضر من البراعم الورقية والورقتين الشعريتين الفضيتين الأكثر ينعاً ذات الرؤوس المصفرة)، وشاي بيكو (الورقة الثالثة) وشاي بيكو

سوشونغ (بالأوراق الأكثر خشونة الرابعة حتـــى السادسة على الفرع اليانع).

- شاي الكسارة: بالأوراق المكسرة أو المقطعة، شبيهاً بالأنواع السابقة الذي تميز فيه أوراق الشاي المكسرة أو المقطعة ذات الرؤوس القصوى الذهبية للورقة من الأوراق الخشنة المكسرة. ويعد الشاي المكسر/المقطع (الشاي الحر) هو المنتج المفضل في عالم التجارة بالشاي نظراً لأنه يترافق برائحة لطيفة، التـــي تعطي كمية أكبر من مغلي الشاي بسبب اتساع مساحة السطح.
- تستخدم الزغابات والفتاتات من أوراق الشاي المتكسرة والمقطعة، بعد تنظيفها من العيدان وسوق الأوراق بشكل مفضل في صناعة أكياس الشاي.
- غبار الشاي، ولا يستخدم في أوربا.
- شاي القوالب، وهو أيضاً غير متوفر في السوق الأوروبية. وهو يحضر من غبار الشاي بعد نخله وتعريضه للبخار ثم يكبس بوجود مادة لاصقة مشكلاً مكعبات شاي مضغوطة.

أما من حيث المنشأ، فيعد الشاي الآتـــي من منطقة الهملايا المعروف باسم دارجيلنغ ممتازاً بشكل خاص وكذلك الشاي الذي مصدره مرتفعات سيريلانكا.

وتنتشر في أرجاء العالم منشآت تحضير خلطات الشاي (مثلاً: الصينـــي والروسي وايست فريزن والمنـــزلي وغيرها) وذلك بهدف تعديل الجودة والنكهة التـــي يبديها الشاي عند تحضيره للشراب، كي يكون مناسباً ذوق المستهلك وقبوله أو يجاري الاتجاهات وينسجم مع التقاليد المطبقة من أجل نسبة ماء/شاي. وكما هي الحال مع القهوة، تخفف مستخلصات الشاي وتسوق على شكل مسحوق ذواب، كثيراً ما يدعى بالشاي الفوري/سريع التحضير.

5.2.21 التركيب Composition

يتباين تركيب أوراق الشاي بشدة على حسب المنشأ والعمر ونمط المعالجة. يعرض (الجدول 15.21) المعطيات بشأن مكونات أوراق الشاي الطازجة والمخمرة ففي النوع المخمر تكون نسبة ما تحتويه من المادة الجافة الذوابة في الماء الساخن نحو 38-41%، ويزيد هذا بمقدار لا يستهان به على ذلك في القهوة المحمصة.

الجدول 15.21 التركيب (على أساس النسبة المئوية في المادة الجافة) لكل من أوراق الشاي الطازجة والمخمرة وكذلك مغلي الشاي

المكون	الطازجة	الشاي الأسود	مغلي الشاي الأسود[a]
مركبات فينولية[b]	30	5	4.5
مركبات فينولية مؤكسدة[c]	0	25	15
بروتين	15	15	+[d]
حموض أمينية	4	4	3.5
كافئين	4	4	3.2
ألياف خام	26	26	0
سكريات أخرى	7	7	4
شحميات	7	7	+
أصبغة[e]	2	2	+
مركبات طيارة	0.1	0.1	0.1
معادن	5	5	4.5

[a] زمن الغلي 3 دقائق. [b] أغلبها من الفلافانولات. [c] أغلبها من الثيروبيغين. [d] آثار. [e]كلوروفيل وأشباه الكاروتين.

1.5.2.21 المركبات الفينولية (قارن 5.2.1.18) Phenolic Compounds

تشكل المركبات الفينولية نحو 25-35% من المادة الجافة في أوراق الشاي اليانعة الطازجة. وتأتـــي في طليعتها مركبات الفلافانول بنسبة 80% (الجدول 16.21) من الفينولات. بينما تتكون المواد الباقية من طليعة الأنثوسيانيدين والحموض الفينولية والفلافونولات والفلافونات. تتأكسد الفلافانولات أثناء التخمر إنزيمياً معطية مركبات مسؤولة عن اللون والنكهة للشاي الأسود. ويعزى اللون المحمر – الأصفر لمستخلص الشاي الأسود في أغلبه إلى ثيافلافين وثياروبيغين (قارن 6.2.21). أما المذاق اللاذع فمرده بشكل رئيسي إلى الفلافونول-3-غليكوزيد. ويكون الكورسيتين-3-O-[α-L-رامنوبيرانوزيل-(1→6)-β-D-غلوكوبيرانوزيد] فعالاً بشكل خاص وبقيمة عتبة 0.001µmol/l. والقيم التالية هامة (لعتبة الرائحة): كامبيفرول -3-O-[-L-α-رامنوبيرانوزيل-(1→6)-β-D-غليكوبيرانوزيد (0.25µmol/l) كرستن-3-O-β-15-D-غالاكتوبيرانوزيد (0.43µmol/l) والكرسيتين-3-O-β-D-غلوكوزيد (0.65µmol/l) وكامبفيرول-3-O-β-D-غليكوبيرانوزيد (0.67µmol/l). تتعطل الإنزيمات في الشاي الأخضر، لذلك يمتنع أكسدة الفلافانول. يعزى اللون الأخضر المصفر واللون الأصفر في الشاي الأخضر إلى وجود الفلافونولات والفلافونات، وهكذا كان الشاي المعالج لإعطاء الشاي الأخضر أو الأسود يمكن تمييزه كيميائياً بسهولة بشكل رئيسي بتركيب المركبات الفينولية. يحتوي الشاي الأخضر 17.5% والشاي الأسود 14.4% من عديدات الفينول معطاة بما يكافئ حمض الغالليك. وتعد الكاتيكينات المكون الرئيسي في الشاي الأخضر (90% من جزء عديدات الفينول)، الذي لا يتجاوز 25% من نسبته في الشاي الأسود.

يحدث التغيير في محتوى الفينولات أثناء نمو أوراق الشاي على شجيرتها: فيتناقص التركيز ويتغير تركيب هذا الجزء. وهكذا فإن شاي النوعية الجيدة لا يحصل عليه إلا من الأوراق اليانعة. ويلعب الثيوغالين (XI في المعادلة 14.18) بين أقرانه من المركبات الفينولية دوراً خاصاً، وذلك لأنه لا يصادف إلا في الشاي وهو مرتبط بنوعية الشاي.

الجدول 16.21: المركبات الفينولية في أوراق الشاي الطازج (% من المادة الجافة)

المركب	المحتوى
(−)-Epicatechin	1–3
(−)-Epicatechin gallate	3–6
(−)-Epicatechin digallate	+[a]
(−)-Epigallocatechin	3–6
(−)-Epigallocatechin gallate	9–13
(−)-Epigallocatechin digallate	+
(+)-Catechin	1–2
(+)-Gallocatechin	3–4
Flavonols and flavonolglycosides (quercetin, kaempherol, etc.)	+
Flavones (vitexin, etc.)	+
Leucoanthocyanins	2–3
Phenolic acids and esters (gallic acid, chlorogenic acids) p-Coumaroylquinic acid, theogallin	~5
Phenols, grand total	25–35

[a] المعطيات الكمية غير متوفرة

2.5.2.21 الإنزيمات Enzymes

يتكون جزء البروتين في الشاي في أغلبه من الإنزيمات.

ويعد *الاكسيداز عديد الفينولات*، الذي يتوضع في أغلبه ضمن خلايا بشرة الورقة، ذا أهمية بالغة من أجل تخمير الشاي.

وتزداد أهميته أثناء تجفيف الأوراق وعملية لفها ثم تنخفض أثناء التخمير، ربما نتيجة تفاعلات بعض المنتجات (مثلاً O-كينُونات) مع بروتينات الإنزيم.

إن 5-*ديهيدرو شيكيمات ريدوكتاز* الذي يحول داخلياً بشكل عكوس ديهيدرو شيكيمات، والشيكيمات، وهو الإنزيم الرئيسي في التخليق البيولوجي للمركبات الفينولية عبر مسار الفنيل آلانين.

إن فنيل آلانين أمونيا ليّاز الذي يحفز تشطر الفنيل آلانين إلى ترانس سينامات ونشادر، له أهمية مماثلة في التخليق البيولوجي للفينولات. وتتناسب فعاليته في أوراق الشاي مع المحتوى من الكاتيكين والايبيكاتيكين.

يسبب *البروتيناز* حلمهة البروتينات أثناء الذبول، مما يؤدي إلى ارتفاع الببتيدات والحموض الأمينية الحرة.

وما يلاحظ من تأكسد حمض اللينوليك إلى (Z)-3-هكسينال الذي يتصاوغ جزئياً إلى 3-هكسينال يحفزه *الليبوكسجيناز وهدروبيروكسيد لياز* (قارن 3.2.7.3) وهو يحدث أيضاً بالتأكسد التلقائي. يسهم (Z)-3-هكسينال في رائحة الشاي الأخضر.

يسهم إنزيم الكلوروفيلاز في تدرك الكلوروفيل وإنزيم الترانس أميناز في إنتاج طلائع مكونات الرائحة.

يؤدي نزع الميثيل من البكتين بإنزيم *استراز ميثيل البكتين* (قارن 2.5.4.4) في تكون هلام حمض العفص (حمض البكتيك)، الذي يؤثر في نفوذية غشاء الخلية وبالتالي يؤدي إلى تدنـــي سرعة انتشار الأكسجين إلى الأوراق أثناء التخمر.

3.5.2.21 الحموض الأمينية Amino Acids

تشكل الحموض الأمينية الحرة نحو 1-3% من المادة الجافة في ورقة الشاي، نصفها مكون من الثينين (5-N-ايثيل الغلوتامين)، ويتكون الباقي من البروتين المكون للحموض الأمينية وكذلك يوجد β-آلانين.

يحتوي الشاي الأخضر مزيداً من الثينين مقارنة بالشاي الأسود. ويوجد بشكل عام، فارق مميز في محتوى الحموض الأمينية إلى جانب فارق في المركبات الفينولية في النوعين من الشاي (الجدول 17.21).

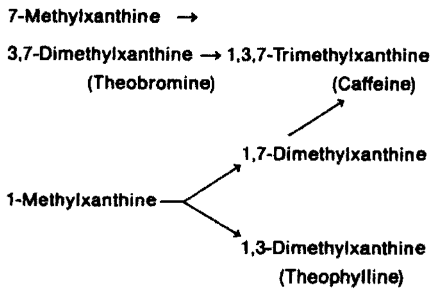
تمت مناقشة إسهام الثينين في مذاق الشاي الأخضر، ويحدث التخليق البيولوجي للثينين في جذور النبتة من حمض الغلوتاميك والايثيل أمين الذي يشتق من الآلانين . ينتقل المركب عندئذ إلى الأوراق. ويوجد المركب القرين 4-N-ايثيل اسبارجين وS-N-ميثيل غلوتامين بتراكيز جد منخفضة في أوراق الشاي.

الجدول 17.21: الحموض الأمينية والمركبات الفينولية في كلا النوعين من الشاي الأسود والأخضر (% مادة جافة)

الشاي	المركبات الفينولية	الحموض الأمينية
الشاي الأخضر		
نوعية ممتازة (اليابان)	13.2	4.8
نوعية استهلاكية (اليابان)	22.9	2.1
نوعية استهلاكية (الصين)	25.8	1.8
الشاي الأسود		
المرتفعات (سيريلانكا)	28.0	1.6
السهول (سيريلانكا)	30.2	1.7

4.5.2.21 الكافئين Caffeine

يشكل الكافئين نحو 2.5-5.5% من المادة الجافة في أوراق الشاي. وللكافئين أهميته في مذاق الشاي، كذلك يوجد كل من الثيوبرومين (0.07-0.17%) والثيوفيللين (0.002-0.013%) لكن بمقادير جد ضئيلة. يتضمن التخليق البيولوجي لهذين المركبين مثيلة الهيبوكزانثين أو الكزانثين:



(5.21)

5.5.2.21 السكريات Carbohydrates

تشتمل السكريات الموجودة في أوراق الشاي على كل من الغلوكوز (72%) والفركتوز والسكروز والأرابينوز والريبوز. أما الرامنوز والغالاكتوز فيرتبطان بالغلوكوزيدات. وعديد السكريدات الموجودة تتضمن السلُّلوز والهيميسللوز والمواد العفصية. كذلك يوجد الاينوزيتول في أوراق الشاي.

6.5.2.21 الشحميات Lipids

توجد الشحميات بكميات متدنية. ويكون الجزء القطبـي (الشحميات الفسفورية السكرية) هو السائد في أوراق الشاي اليانعة، بينما تكون الشحوم السكرية هي المسيطرة في الأوراق الأكبر عمراً.

وتسود كحولات الترايتربين، مثلاً β-أميرين والبوتيروسبرمول واللوبيول في الجزء غير المتصبن. يحتوي جزء السيترول Δ^7-ستيرولات فقط، والغالب فيها هو α-سبيناستيرول وΔ^7-ستيغماستيرول.

الجدول 18.21: تراكيز مركبات الرائحة الفعالة في الشاي الأسود (انتقاء دارجيلينغ الذهبـي)-الناتجة أثناء صنع الشراب[a]

مادة الرائحة	التركيز (ملغ/كغ)	المردود (%)
2-ميثيل بروبانال	0.25	2300
3-ميثيل بوتانال	0.32	1105
2-ميثيل بوتانال	0.54	1262
هيكسانال	1.60	289
(E)-2-هيكسانال	0.27	2406
(Z)-4-هيبتانال	0.051	108
(Z)-3-هيكسن-1-أول	1.60	500
(E)-2-نونينال	0.032	103
S/R-لينالوول	6.60	180
(Z,E)-4,2-نونادياينال	0.038	122
فينيل أسيت ألدهيد	0.65	731
(E,E)-4,2-نونادياينال	0.087	45
3-ميثيل نونان-4,2-ديون	0.062	65
(E,E)-4,2-ديكادياينال	0.073	330
(E)-β-داماسينون	0.0098	125
جيرانيول	0.37	3227
(Z,E,E)-6,4,2-نوناترياينال	0.16	58
β-أيونون	0.17	75
4-هيدروكسي-5,2-ثنائي ميثيل-3(2H)-فورانون	0.10	2167

[a] مردود مواد الرائحة المحصول عليها أثناء صنع الشراب من 12 غ شاي و1 ليتر ماء (95°)

7.5.2.21 الأصبغة (الكلوروفيل وأشباه الكاروتين) Pigments (Chlorophyll and Carotenoids)

يتدرك الكلوروفيل أثناء معالجة الشاي، توجد أشباه الكلوروفيل وأشباه الكاروتين (أميل للبني في اللون) في الأوراق المخمرة، حيث ينقلب كلاهما إلى الفينوفاتين (أسود) أثناء خطوة التجزيف.

أُحصي أربعة عشر من أشباه الكاروتين في أوراق الشاي. ويأتي في طليعتها الكزانثونيل والنيوكزانثين والفيولاكزانثين والـ β-كاروتين (قارن 3.8.4.1). يتناقص المحتوى أثناء معالجة الشاي الأسود. يعطى تدرك الكزانثين (قارن 4.4.8.3) كمثال، β-داماسينون، وهو مسهم بارز في رائحة الشاي (الجدول 18.21).

8.5.2.21 مواد الرائحة Aroma Substances

يبين (الجدول 18.21) مواد الرائحة في الشاي الأسود. ويزداد عدد من مواد الرائحة هذه عندما يُخمرُ مشروب الشاي. وثمة اقتراح بأن تفاعل ستريكر المعدل (قارن 7.4.4.2.4) يسهم في زيادة 2-ميثيل بروبانول و2- و3-ميثيل بوتانال. ثم تأخذ الـ O-ثنائي كينُونات التي تنتج بأكسدة المركبات الفينولية الغفيرة الموجودة في الشاي، تأخذ دور المركب ثنائي الكربونيل. ويعزى ازدياد الجيرانيول، على الأغلب، إلى حلمهة الغليكوزيد الموافق.

الجدول 19.21: تراكيز مركبات الرائحة الهامة في مسحوق ومخمر الشاي الأخضر

المركب	الكمية[a]	
	مسحوق	مخمر[b]
(Z)-5,1- أوكتادين-3-أون	1.8	0.012
3-هيدروكسي-5,4-ثنائي ميثيل-(5H)2-فورانون (HD2F)	49	0.6
3-ميثيل-4,2-نونانديون(MND)	83	0.56
(Z)-4-هيبتنال	112	0.63
(Z)-3-هيكسنال	101	0.28
(Z,E)-6,2-نونادينال	61	0.48
1-أوكتن-3- أون	6	0.03
(E,E),4,2-ديكادينال	127	0.9
(E)-β-داماسينون	9	0.01
4-هيدروكسي-5,2-ثنائي ميثيل-(2H)3-فورانون (HD3F)	276	n.a.
2-/3-ميثيل حمض البوتيريك	5280	63
2-فينيل ايثانول	1140	10.5
لينالوول	206	1.0

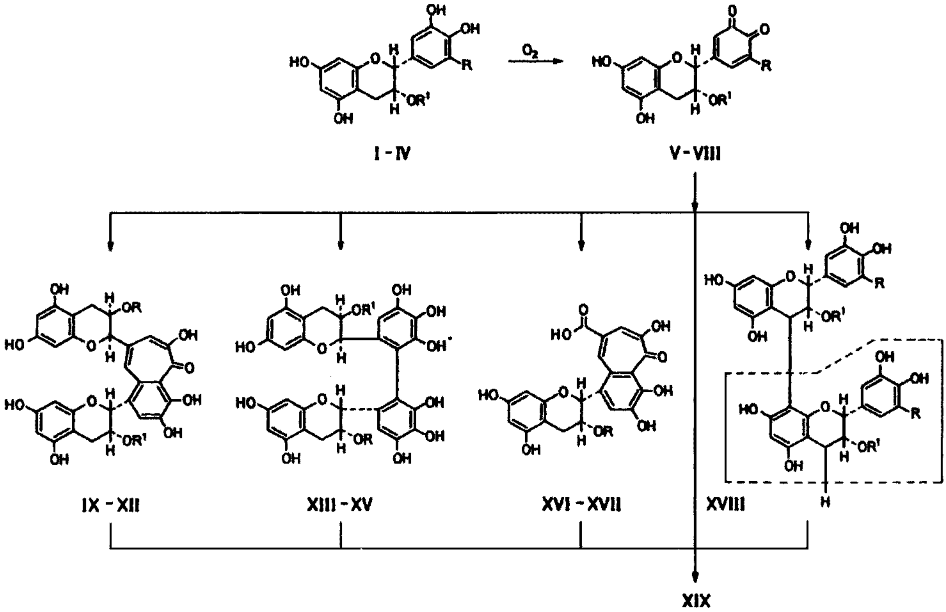
[a] القيم مقدرة بميكروغرام/كغ.
[b] المخمر(1كغ) محضر من 10 غ من المسحوق. n.a لم يحلل.

تلعب بعض مواد الرائحة، التي تنتج بالأكسدة المسبقة للحموض الدسمة غير المشبعة، (تكوين البيروكسيدات) دوراً في الشاي الأسود، وتزداد أهميتها في الشاي الأخضر (الجدول 19.21). وهكذا فإن (Z)-5,1-أوكتادين-3-أون و(Z)-3-هكسانال و3-ميثيل-2-4-نوناديون (MND) مسؤولة عن المسحة الشبيهة بالقش والفجة في الرائحة التي يبديها هذا الشاي. يكوّن حمض اللينولينك طليعة مركبي الكربونيل الأولين، أما MND فهو منتج تدرك الحموض الدسمة الفيوران (قارن 5.1.2.7.3) وهو موجود في الشاي بالتراكيز المبينة في (الجدول 19.21).

تظهر المقارنة بين القيم في الشاي وفي شراب الشاي المحضر منه (الجدول 19.21) بأن مردود الاستخلاص لأغلب مواد الرائحة يزيد على 50%، باستثناء β-داماسيسنون الذي لا يتجاوز مردوده 11%.

9.5.2.21 المعادن Minerals

يحتوي الشاي نحو 5% من المعادن، ويأتـــي البوتاسيوم في الطليعة وهو يكوّن نصف مقدار المعادن الموجودة في الشاي. تحوي بعض أنواع الشاي الفلور بكميات زائدة (0.015-0.03%).



(6.21)

I	(-) ايبـــي كاتيكين، H= R1, R2
II	(-) ايبـــي كاتيكين-3-غالات، H = R ،R^1= 5,4,3-ثلاثي هيدروكسي البنـــزويل.
III	(-) ايبـــي غالو كاتيكين، $H= R^1$, OH= R.
IV	(-) ايبـــي غالو كاتيكين-3-غالات، R^1, OH= R = 5,4,3-ثلاثي هيدروكسي البنـــزويل.
V-VIII	O-كينُونات لمركبات I-IV.
IX	فلافين الشاي، H =R, R^1 .
X	غالات فلافين الشاي R,A = R^1, H = 3,4,5-ثلاثي هيدروكسي البنـــزويل.
XI	غالات فلافين الشاي R, B = 5,4,3-ثلاثي هيدروكسي البنـــزويل، H = R^1.
XII	ثنائي غالات فلافين الشاي، R, R^1 = 5,4,3-ثلاثي هيدروكسي البنـــزويل.
XIII	ثنائي فلافانول R = R^1, A = 5,4,3-ثلاثي هيدروكسي البنـــزويل.
XIV	ثنائي فلافانول R, B = 5,4,3-ثلاثي هيدروكسي البنـــزويل، H = R^1.
XV	ثنائي فلافانول H = R = R^1, C.
XVI	ايبـــي حمض فلافيك ، H= R .
XVII	3-غالويل ايبـــي حمض فلافيك، R = 5,4,3-ثلاثي هيدروكسي البنـــزويل.
XVIII	صدئ الشاي thearubigins (نمط - طليعة أنثوسيانيدين)، H=R ، OH ؛$H=R^1$، 5,4,3-ثلاثي هيدروكسي البنـــزويل.
XIX	صدىء الشاي (كاتيكينات بلمريّة ذات بنـــى مجهولة).

6.2.21 التفاعلات المتضمنة في تصنيع الشاي Reactions Involved in the Processing of Tea

تبدأ التغيرات التـــي تطرأ على مكونات الشاي أثناء خطوة الذبول. تؤدي الحلمهة الإنزيمية للبروتينات لإعطاء الحموض الأمينية التـــي يتحول جزء منها (بنقل الأمين) إلى الحموض الكيتو المقابلة. ويشكل كلا النوعين من الحموض طلائع ثرة لمواد الرائحة. والتدرك المحرض للكوروفيل له تأثيره في المظهر الذي يبدو عليه المنتج النهائي. ويعد الانقلاب الزائد اللكلوروفيل إلى

كلوروفيلليد، وهو تفاعل يحفزه الإنزيم: الكلوروفيللاز (قارن 1.9.2.1.17)، غير مرغوب به، نظراً لأنه ينشأ عنه الفينوفوربيدات (بلون أسمر) وليس الفيوفيتين ذي اللون الزيتـي الأسود المرغوب به. ونظراً لازدياد نفوذية الخلية أثناء الذبول تحبذ طريقة التخمير. وكما ذكر للتو، يتحقق توزع متجانس لأوكسيداز عديد الفينول في أوراق الشاي أثناء خطوة التكييف في المعالجة.

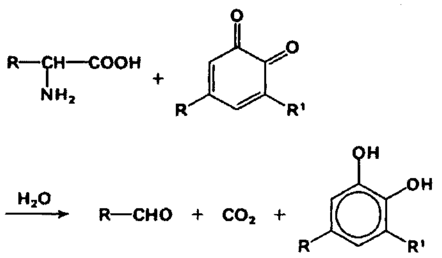
تتغطن ورقة الشاي أثناء خطوة *اللّف*، ويلتقي كل من الإنزيم والركيزة معاً، وهو شرط مسبق للتخمر. تسمى التفاعلات الإنزيمية التأكسدية اللاحقة (تخمراً). يعد هذا الاصطلاح تسمية غير صحيحة، ويرجع في منشئه إلى العهد الذي كان يفترض فيه إسهام الميكروبات. تتكون الأصبغة في هذه الخطوة، في أغلبها، نتيجة الأكسدة الفينولية بأكسيداز عديد الفينول. وأكسدة الحموض الأمينية وأشباه الكاروتين والحموض الدسمة غير المشبعة، تفضيلاً بالفينولات المؤكسدة، لها أهميتها في تشكيل مواد الرائحة.

قدم *Harler* في (1963) وصفاً لتطور الرائحة أثناء المعالجة: تتغير رائحة الورقة مع تقدم التخمر، وتمتلك الورقة الذابلة رائحة التفاح. وعندما يبدأ لفها (أو تعطينها)، تتغير إلى رائحة الإجاص ثم ما تلبث أن تتلاشى وتعود الرائحة اللاذعة للورقة الخضراء. ثم تنشأ فيما بعد رائحة جوز، وفي نهاية المطاف رائحة حلوة مصحوبة برائحة زهرية إذا كانت النكهة موجودة.

تعطي الأكسدة الإنزيمية للفلافانولات عبر الــ O-كينُونات المقابلة الثيافلافين (المعادلة 6.21 XII-IX: لوناً أحمر لامعاً، وذوبانية جيدة)، ثنائي فلافانول (XV-XIII عديم اللون)، وحمض ايـــي ثي فلافيك (XVII,XVI لون أحمر لامع، ذوبانية ممتازة). وتعد كل من الثيا فلافين وحمض الايـــي ثي فلافيك مشتقات بنـــز-وتروبولون هامة تكسب الشاي لونه الأسود.

ومن المركبات التـــي توجد في الشاي بعد الأكسدة الإنزيمية للفلافانول، مجموعة ثانية مختلطة من المركبات، هي الثيروبجينات (XIX,XVIII)، وهي مجموعة من المركبات مسؤولة عن اللون الأصفر المحمر لمستخلص الشاي الأسود (قارن 2.5.2.1.18، الصيغة 21.18). ومجمل القول أن جزء الفينول في الشاي الأسود يتكون من المكونات الرئيسية التالية (غ/كغ) الثي روبجين (59.5) وغالات الايـــي غالوكاتيكين (5.16) والايـــي غالوكاتيكين (10.5) وغالات الايـــي كاتيكين (8.0) وغالات ثيا فلافين (6.6).

يترافق نشوء الرائحة أثناء التخمر بازدياد في المركبات الطيارة النمطية في الشاي الأسود. وهي تنتج بتفاعلات تدرك الحموض الأمينة مع الفلافانولات المؤكسدة المعروف باسم تفاعل (ستريكر) (المعادلة 7.21) وبأكسدة الحموض الدسمة غير المشبعة ونيوكزانثين من أشباه الكاروتينات.



(7.21)

وأثناء خطوة التحريق لصنع الشاي ثمة ارتفاع بادئ ذي بدء في فعالية الإنزيم (يتكون نحو 10-15% من ثيا فلافين أثناء العشر دقائق) ثم تتعطل الإنزيمات جميعاً. يدخل تحول الكلوروفيل إلى الفيوفايتين في التفاعلات المؤدية إلى لون الشاي الأسود. ويشترط سلفاً لحدوث هذه التفاعلات درجة حرارة عالية ووسط حمضي.

ويحدث اللون البنـــي غير المرغوب به في قيم pH الأعلى. وتتناقص خاصية الشاي اللاذعة بتشكل معقدات بين المركبات الفينولية والبروتينات. كذلك تؤثر خطوة التحريق في توازن مواد الرائحة، فمن جهة يحدث فقدان في المركبات الطيارة، لكن

من جهة ثانية يتعزز تنامي مكونات الرائحة النمطية، مثلاً، نتيجة لتآثرات الحمض الأميني – السكر.

7.2.21 التعبئة والتخزين والتخمير Packaging, Storage, Brewing

ينظف الشاي في البلدان التي ينمو فيها من الشوائب الغليظة، ثم يصنف على حسب حجم الورقة، ثم يعبأ في صناديق خشبية 20-50كغ مبطنة برقاقات من الألمنيوم أو الزنك أو البلاستيك وتختم الرقائق أو تصهر أو تلحم للحفاظ على جودة الشاي. ويصار إلى تخزين الشاي في آنية من الصيني أو الزجاج أو المعدن. وإن استخدام أكياس من الورق المرشح أو النّفوذ، تحوي الشاي بمقادير موزونة وهو أمر شائع.

يُحمى الشاي أثناء التخزين من الضوء والحرارة T <30°م والرطوبة حتى لا تصير الرائحة تَفِهَةً وقليلة، ويجب تجنب المصادر الأخرى المولدة للرائحة أثناء التخزين.

ولتحضير الشاي المغلي، يُسكب عادة الماء الساخن على الأوراق ثم يترك مدة 3-5 دقائق مع التحريك بين الحين والآخر. وعادة ما يحضر مستخلص أو ركازة من الشاي في البدء، ثم تخفف بعدئذٍ بالماء. وعادة ما يحتاج نحو 4-6 غ من أوراق الشاي لكل ليتر من الماء، ونحو 8 غ في الخلاصات الأقوى. والتأثير المنشط للشاي سببه الأول هو وجود الكافئين.

8.2.21 المتة (شاي الباراغوي) Maté (Paraguayan Tea)

تتألف المتة، أو شاي الباراغوي، من أوراق شجر نخيل في أمريكا الجنوبية، بَهشية أمريكية *Ilex paraguariensis*. وينمو هذا النوع من النخيل في كل من الأرجنتين والبرازيل والباراغوي والأوروغواي، إما بشكل بري أو بالزراعة الأهلية، وقد يصل في ارتفاعه إلى 8-12 متراً. ولتحضير المتة تؤخذ أوراق النخيل والسويقات وسوق الأزهار ومقدمة الفروع اليانعة ثم تجفف بعض الشيء على نار مكشوفة أو في براميل من الأسلاك المحبوكة، تتعطل أثناء عملية التقمير هذه إنزيمات الأكسيداز، ويتثبت اللون الأخضر وتتشكل رائحة المتة النوعية. يعبأ المنتج بعدئذٍ في أكياس أو يطحن ليصبح مسحوقاً ناعماً (دقيق المتة) ويمكن تحضير المتة أيضاً بطريقة بديلة: سلق الورقة في الماء الغالي لزمن وجيز، يلي ذلك التجفيف على سطوح دافئة ثم تفتت الأوراق إلى أجزاء خشنة بعض الشيء..يجري تناول المتة شراباً ساخناً في البلدان التي تنمو فيها (يرفا) من يقطينة (المتة = فاكهة قرعية بصلية الشكل) (وصف شكل الوعاء الذي تشرب منه) باستخدام أنبوب معدني للمص يدعى بومبيللا أو أن تتناول بشكل المسحوق. تحرض المتة الشهية للطعام، ونظراً لاحتوائها الكافئين (0.5-1.5%) فهي من أهم أنواع النباتات المحتوية شبه القلوي التي يتناول مغليها في أمريكا الجنوبية. وتحتوي وسطياً نحو 12% بروتين خام، و4.5% مواد ذوابة في الايثر، و7.4% عديدات الفينول و6% معادن. وتبلغ نسبة المادة الصلبة الكلية في أوراق المتة التي تذوب في مغلي المتة نحو الثلث، باستثناء الكافئين الذي لا يتجاوز ذوبانه 0.019-0.028%، ويبقى نحو 50% منه مرتبطاً في الأوراق.

9.2.21 منتجات من جوز الكولا Products from Cola Nut

إن جوز الكولا، الذي يدعوه الأفارقه جوز الغور وجوز الغورا وجوز البيسي، هو في حقيقة الأمر ليس جوزاً، ولكنه بذور شجرة دائمة الخضرة برية من عائلة (*Sterculiacea*) والجنس (كولا) والنوع (*Verticillota nitida*) (برازيّة مؤنفة. جوز الزنج) تنبت في أفريقيا الغربية برياً، وتصل في ارتفاعها نحو 20 متراً. وتعد شجرة الكولا مستوطنة في أفريقيا، لكن ذلك لم يمنع من انتشار مزارعها في مدغشقر وسيريلانكا وكل من الأمريكيتين الوسطى والجنوبية. وتحتوي كل ثمرة تحملها الشجرة عدة حبات من جوز الكولا حمراء اللون أو بيضاء مصفرة. عندما تجف تشبه في شكلها حبة الكستناء، تغير حبات الجوز لونها إلى الأحمر الضارب إلى البني لتأخذ في النهاية لون الكولا الأحمر النمطي الناتج من تأثير إنزيم أكسيداز عديد الفينول. تتصف الحبات 5 سم وفي عرضها 3 سم، وذات مذاق مر لاذع. وتعد حبات الجوز الطازجة، والمغلفة بأوراق الكولا والمرطبة بالماء من أكثر

المنتجات النباتية المرغوبة في أفريقيا الغربية والوسطى. وهي تستهلك على الأغلب طازجة، وهي تمضغ بشكلها الجاف أو تحول إلى مسحوق وتؤكل مع الحليب أو العسل. تستخدم حبات الكولا في تحضير الصبغات والمستخلصات أو المنشطات الدوائية بشكل مضغوطات أو محافظ. وتستخدم أيضاً في تحضير مسكر معطر وشراب الكوكاكولا وصناعات الشوكولا، وبخاصة في صناعة المشروبات الخالية من الكحول ونبيذ الكولا... الخ. ترجع حبات الكولا في تأثيرها المنشط إلى وجود الكافئين بنسبة وسطية 2.16%، حيث يكون الجزء الأكبر منه بشكل مرتبط. وتحوي حبات جوز الكولا، إلى جانب ذلك، 12.2% رطوبة، و9.2% مركبات نتروجين، و0.05% ثيوبرومين، و1.35% دسم خام (مستخلص بالايثر)، و3.4% عديدة الفينول، و1.25% صباغ أحمر، و2.8% سكر، و43.8% نشاء، و15% مركبات خالية من النتروجين قابلة للاستخلاص، و7.9% ألياف خام، و3% رماد.

3.21 الكاكاو والشوكولا Cocoa and Chocolate

1.3.21 مقدمة Introduction

يختلف مشروب الكاكاو عن كل من مشروب القهوة والشاي، بأنه لا يشرب بشكل مستخلص مائي، أي سائل مغلي صاف، بل على شكل معلق. وتحتوي الكاكاو، إلى جانب أشباه القلويات المنشطة، الثيوبرومين على وجه الخصوص، مقادير هامة من المغذيات: الدهون والسكريات والبروتينات. وخلافاً للقهوة والشاي، لا بد من تناول الكاكاو وبمقادير كبيرة حتى يتحقق تأثيرها المنشط.

عرفت حبوب الكاكاو في المكسيك وأمريكا الوسطى لأكثر من ألف عام خلت وذلك قبل اكتشاف كولومبوس لأمريكا. وكانت تستهلك على شكل روبة من حبات الكاكاو المحمصة مع الذرة والفلفل الأحمر الحار أو الفانيلا أو القرفة. أدخلت حبات الكاكاو إلى ألمانيا منذ منتصف القرن 17. ولم تصبح الكاكاو شائعةً في العالم القديم إلا بعد إضافة السكر إلى محضرات الشوكولا. وفي البدء كانت الكاكاو تعامل على أنها إحدى وسائل الرفاهية حتى مطلع القرن 19، عندما انتشر إنتاج مسحوق الشوكولا والكاكاو المنزوعة الدسم، وذاع استخدامها كمادة غذائية.

الجدول 20.21: إنتاج حبوب الكاكاو في 2006 (1000 طن)

القارة	حبوب الكاكاو	البلد	حبوب الكاكاو
العالم	4059	ساحل العاج	1400
		غانا	734
أفريقيا	2922	أندنوسيا	580
أمريكا الوسطى	43	نيجيريا	485
أمريكا الشمالية	–	البرازيل	199
أمريكا الجنوبية والكاريبي	462	الكاميرون	165
آسيا	628	الاكوادور	94
أوروبا	–	توغو	73
أستراليا	48	مكسيكو	38
		كولومبيا	37
		[a] Σ (%)	94

[a] الإنتاج العالمي = 100%

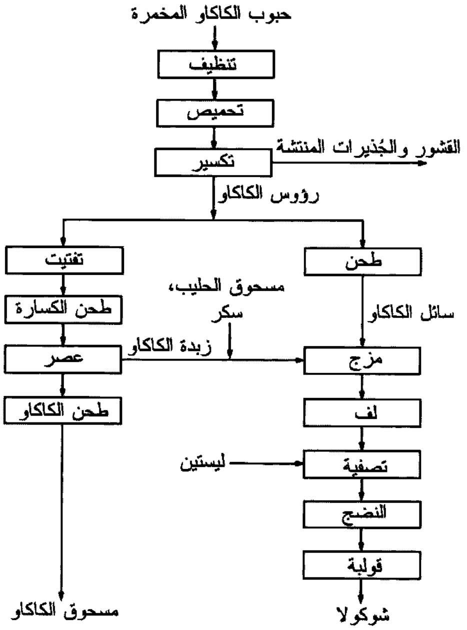
بلغ الإنتاج العالمي من الكاكاو 31,000 طن في 1870/80 ثم ارتفع إلى 103,000 طن في 1900 ثم إلى 1,585,000 طن في 1979. يعرض (الجدول 20.21) أهم البلدان المنتجة للكاكاو مع إنتاج عام 2006. ويعرض (الشكل 4.21) ترسيمياً، خطوات

تحضير مسحوق الكاكاو والشوكولا من حبوب الكاكاو.

2.3.21 الكاكاو Cacao

1.2.3.21 معلومات عامة General Information

حبات الكاكاو هي بذور شجرة الكاكاو الاستوائية، ثيوبروما كاكاو *Theobroma cacao*، (كاكاوو، لوز الهند) التي تنتمي إلى عائلة *Sterculiaceae*. (برازيات) وترجع في منشأها إلى الجزء الشمالي من أمريكا الجنوبية إلا أنها حالياً تستنبت في البلدان الواقع إلى 20°م من خطوط الطول حول خط الاستواء، تحتاج الشجرة للنمو إلى المناخ الرطب الحار بمعدل درجة حرارة نحو 24-28°م، ومرتفعات فوق سطح البحر بنحو 600م. وتزرع الشجرة عادة في ظلال أشجار أخرى ("أمهات الكاكاو") مثلاً أشجار الغابات الحرجية، ونخيل الكاكاو وأشجار الموز، بسبب حساسية شجرة الكاكاو إلى أشعة الشمس والرياح. ينمو الشكل البري من هذه الشجرة الدائمة الخضرة إلى ارتفاعات 10-15°م، لكن في المزارع يحافظ على ارتفاعها بالتقليم عند 2-4°م. تزهر الشجرة طيلة أيام السنة، وتحمل أزهارها الصغيرة الحمراء والبيضاء مقدار 20-50 ثمرة ناضجة لكل شجرة. وتشبه الثمرة الناضجة الشمام، بطول 15-25سم، وبعرض 7-10سم. يحيط بالثمرة قشرة قاسية بثخانة 10-15ملم. ويشتمل لب الثمرة على سائل حمضي حلو يحتوي 10% من الغلوكوز والفركتوز. يحيط اللب بنحو 20-50 بذرة بشكل اللوز (حبات الكاكاو). تتصف البذرة بأنها بيضوية مبسّطة، بطول 2 سم وعرض 1 سم، وتزن نحو 1غ بعد التجفيف. ويكمن الجنين ببرعمين وجذير بطول 5ملم، وثخانة 1ملم، تحت غطاء دقيق هش. ويتراوح المقطع العرضي للثمرة في لونه من الأبيض إلى البني الفاتح إلى البني الرمادي إلى البني البنفسجي إلى البنفسجي الغامق.



الشكل 4.21: إنتاج مسحوق الكاكاو والشوكولا

تجنى الثمار على مدار العام، ولكن يفضل الجني مرتين في العام. وفترة الجني الرئيسية في المكسيك هي من آذار إلى نهاية نيسان، أما في البرازيل ففي شباط وخصوصاً في تموز. ويكون جني الموسم الصيفي أكثر وفرة وأجود. بعد زراعة الشجرة (بالبذرة أو بالفسائل) تبدأ بحمل البراعم بعد خمسة أو ستة أعوام، وتعطى مردودها الأعظمي بعد 20-30 عاماً، لتنهك

تقريباً بعد 40 عاماً من النمو. لا تعطي شجرة الكاكاو، بعد بلوغها مرحلة النمو الكامل، أكثر من 0.5-2 كغ من الحبات المختمرة والجافة في العام. ويعد الجنـي في الوقت المناسب من العوامل الهامة في رائحة الكاكاو ومنتجاتها. وتجنـى الثمرة بعد النضج الكامل، ولكن ليس بعد تجاوز النضج، مع تحاشي إلحاق الضرر بالبذور أثناء القطاف.

تنقسم أنواع الشجرة (*Theobroma Cacao*) (وهو النوع الأكثر أهمية تجارية) إلى مجموعتين رئيسيتين، شجرة (الكريولو)، و(كريولو تعنـي الواطنة) وهي حساسة تجاه التغيرات المناخية وجائحات المرض والحشرات. تحمل الشجرة حبات ثمر ذات عطرة واضحة، وبالتالي تكسبها تسميتها التجارية (حبوب المذاق)، لكنها منخفضة نسبياً في محصولها. أما المجموعة الثانية فتدعى (فوراستيرو) (فوراستيرو تعنـي الغريب، الأدنـى)، وتتميز بالقوة الزائدة، والأشجار هنا أكثر مقاومة للتغيرات المناخية والأمراض والأوفر في محصولها. تتصف حبات الفوراستيرو الحمراء - القرمزية بأنها أضعف في مذاقها من نوع الكريوليو. ومع ذلك فهي الصنف من الكاكاو الأكثر أهمية تجارياً وتكون الجزء الأكبر من الانتاج العالمي (الباهيا وكاكاو الأكرا).

الأصناف الأخرى التـي تستحق الذكر هي المقاومة والمنتجة: الكالاباسيللو والأصناف الاكوادورية أميلونادو.

تميز حبوب الكاكاو وفق منشئها الجغرافي ودرجة النظافة وعدد خطوات التحضير التـي مرت بها قبل شحنها، وتأتـي (حبوب المذاق) من الاكوادور وفنـزويلا وترينيداد وسيريلانكا وأندونسيا، أما (الحبوب التجارية) فتصدرها البلدان التـي تأتـي في طليعة الأقطار المصدرة لهذا المحصول في أفريقيا الغربية (غانا ونيجريا وساحل العاج والكاميرون)، والبرازيل (من مرفأ باهيا) وجمهورية الدومينيكان.

2.2.3.21 الجنـي والتصنيع Harvesting and Processing

تقطف الثمار التامة النضج بعناية وتجمع في أكوام، ثم تفتح وتستخرج منها البذور مع اللب المحيط بها. تجفف البذور في أحيان نادرة في الشمس بدون تخمير مسبق (أنواع *الأريبا والماشالا* من أمريكا الجنوبية). يخمر مجمل المحصول قبل خطوة التجفيف وتنقل البذور في هذه الخطوة، مع اللب الملتصق بها، إلى أكوام أو خنادق أو قاعات تخمير أو سلل أو صناديق أو براميل مثقبة، وتترك لتتخمر، مدة 2-8 أيام، على حسب النوع. وتمزج الحبوب من حين لآخر للسماح لأكسجين الهواء بالدخول. ترتفع في هذه الأثناء درجة الحرارة بسرعة لتصل 45-50°م وتفقد بذلك مقدرتها على الإنتاش. يحدث التخمر الكحولي في البدء، الذي ما يلبث أن ينتهي بإنتاج حمض الخل، كذلك يحدث تشكل مواد الرائحة والنكهة والتحول الجزئي للمواد الفينولية اللاذعة. ويتفكك اللب الملتصق إنزيمياً ويتحول إلى سائل، ما يلبث أن يتصفى على شكل عصارة تخمر. كذلك تحدث تفاعلات بين مكونات البذور واللب. وبعد انتهاء التخمر يمكن غسل البذور (جافا، وسيريلانكا)، وتجفيفها حتـى يهبط محتواها من الرطوبة إلى 6-8%.

تكون البذور الجيدة التخمر في هذه المرحلة، على شكل حبات متجانسة اللون تميل إلى البنـي الغامق، تنفصل إلى فلقات بسهولة، أما الحبوب غير الناضجة وغير جيدة التخمر فتكون ناعمة في مظهرها (بنفسجي) لكنها ليست ذات جودة عالية.

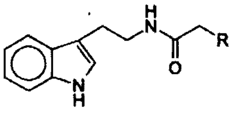
تخضع الكاكاو المستوردة من قبل البلدان التـي تستهلكها، إلى مزيد من المعالجة، فتنظف حبوب الكاكاو في سلسلة من العمليات وتفصل على حسب الحجم لتسهيل التحميص المتجانس في الخطوة التـي تلي. ويزداد الميل لإجراء عملية التحميص على شكل عملية من خطوتين. ويؤدي التحميص إلى خفض محتوى الحبات من الرطوبة إلى 3%، ويسهم في مزيد من أكسدة المركبات الفينولية ونـزع حمض الخل والاسترات الطيارة والمركبات الأخرى ذات الرائحة غير المرغوب بها وإن بيوض الحشرات ويرقاتها تتلف في هذه العملية وتتعزز رائحة الحبات وغمق لونها وتتقسى البذور وتصبح أكثر قصافة كما تتخلخل

القشور وتصبح إزالتها أكثر سهولة بسبب التفاعلات الإنزيمية والحرارية. وتتحدد معاملات تحميص الحبات ومداها بدرجة النضج ومحتوى الحبات من الرطوبة وأنواع الحبات وحجومها وخطوات المعالجة المبدئية التـــي أخضعت لها في البلد المنشأ. تجري عملية التحميص في خطوتين: الأول هي مرحلة تجفيف، يليها مرحلة تتكون فيها مواد الرائحة الهامة. تسخن الكاكاو الأفريقية المنشأ إلى درجة حرارة 120-130°م، والكاكاو من النوع العالي الجودة إلى درجة حرارة أقل من 130°م مدة 30 دقيقة. يبلغ الفقد الذي يسببه التحميص نحو 5-8%. وكما كانت الحال مع القهوة، تبرد حبات الكاكاو المحمصة فوراً لتحاشي التحميص الجائر. وتكون أدوات التحميص إما بالدفعة أو مستمرة. ويحصل نقل الحرارة إما مباشرة عبر سطح مسخنة أو بتيار من الهواء الساخن، دون أن يتسبب ذلك باحتراق القشرة. يستمر التحميص نحو 10-35 دقيقة، وذلك على حسب المدى المطلوب.

تنقل الحبيبات المحمصة، بعد التبريد، إلى آلات تذرية للتخلص من القشور والجذيرات (لهذه مذاق غير مستحب وتكسب شراب الكاكاو خواص غير مستحبة أخرى). تتكسر الحبات أثناء التذرية بعض الشيء، لتبقى القشور والكسارة بأحجام كبيرة ويتحاشى تشكل الغبار.

تعطي عملية التذرية نحو 78-80% من الكسارة و10-12% من القشور مع قدر ضئيل من الجذيرات، ونحو 4% من قسيمات الكاكاو الناعمة والسقط. يحسب المردود على أساس وزن الحبات الخام.

ما تزال دائماً كسارة الحبيبات الكاملة، سواء أكانت مجففة أم محمصة، مقشورة أم منـــزوعة البذور أو مكسرة، ما تزال مشوبة بنحو 1.5-2% من القشور وأغلفة البذور. يتكون السقط الناتج عن تنقية مخلفات الكاكاو، من قسيمات كسارة الحبيبات الناعمة، ويحتوي نحو 10% من القشور وأغلفة البذور والبذور، ومع أن قشرة الكاكاو تعد مادة نفاية ذات فائدة لا تذكر، إلا أنه بالإمكان استخدامها في استرجاع الثيوبرومين، وإنتاج الكربون الفعال أو كمادة علف للماشية، أو بديل للفلّين، أو بديل للشاي (شاي قشرة الكاكاو)، ويمكن استعمالها بعد استخلاص الدهن منها، سماداً، أو وقوداً. يعد تحري قشور الكاكاو في الكشف عن الغش في الكاكاو عملية واعدة إذا كان مرتكزاً إلى الكاشف من حمض الليغنوسيريك تربتاميد (LAT، المعادلة 8.21) وحمض البهنك تربتاميد (BAT) اللذين يوجدان بنسبة 2:1 في قشور الكاكاو. يفصل هذان المركبان من التربتاميد بـــ HPLC ويكشفان بكاشف تفلور، ويمكن بالتالي تعيينهما كمياً بدقة عالية. تحتوي قشور الكاكاو 395-330ميكروغرام/غ من LAT مع BAT، أما الفلقة فلا يتجاوز 7-10ميكروغرام/غ.



R : $CH_3-(CH_2)_{19}$ (BAT)
$CH_3-(CH_2)_{21}$ (LAT)

(8.21)

3.2.3.21 التركيب Composition

يضم (الجدول 21.21) تركيب كل من كسارة حبيبات الكاكاو المخمرة والمجففة في الهواء وقشور الكاكاو والبذور.

1.3.2.3.21 البروتينات والحموض الأمينية Proteins and Amino Acids

تؤلف البروتينات نحو 60% من محتوى النتروجين الكلي الموجود في حبات الكاكاو ويوجد النتروجين اللابروتينـــي على شكل حموض أمينية، ونحو 0.3% على شكل أميد، و0.02% على شكل أمونيا تتشكل أثناء تخمر الحبات.

وقد كُشفت كل فعاليات الإنزيمات التالية: α-أميلاز، وβ-فركتوسيداز، وβ-غلوكوزيداز، وβ-كالاكتوزيداز وبكتين استراز وعديد غالاكتوروناز وبروتيناز والفسفاتازات القلوية والحمضية والليباز والكاتالاز والبركسيداز واكسيداز عديد الفينول، في حبات الكاكاو الطازجة. تتعطل هذه الإنزيمات إلى حد كبير أثناء معالجة الكاكاو.

الجدول 21.21: التركيب (%) لكل من حبات الكاكاو المخمرة والمجففة(1)، قشرة الكاكاو(2) بذور الكاكاو(3)

المقوم	1	2	3
رطوبة	5.0	4.5	8.5
دهن	54.0	1.5	3.5
كافئين	0.2		
ثيوبرومين	1.2	1.4	
عديد هدروكسي الفينولات	6.0		
بروتين خام	11.5	10.9	25.1
أحادي وقليل السكريدات	1.0	0.1	2.3
نشا	6.0		
بنتوزان	1.5	7.0	
سلُولُوز	9.0	26.5	4.3
حموض كربوكسيلية	1.5		
مركبات أخرى	0.5		
رماد	2.6	8.0	6.3

2.3.2.3.21 الثيوبرومين والكافئين Theobromine and Caffeine

تبلغ نسبة الثيوبرومين وهو (7.3 ثنائي ميثيل كزانثين) نحو 12% في الكاكاو، وهو يتسبب في تأثير منشط لكن بقدر أدنـــى منه للكافئين في القهوة. لذلك فهو ذو أهمية فيزيولوجية. كذلك يوجد الكافئين، لكن بكميات أدنـــى كثيراً (وسطياً 0.2%). يحتوي كأس من الكاكاو مقدار 0.1غ من الثيوبرومين و0.01غ من الكافئين. يتبلور الثيوبرومين على شكل بلورات موشورية معينة تتصعد عند 290°م دون أن تتفكك. يرتبط الثيوبرومين عادة برابطة ضعيفة مع التانينات، ويتحرر بفعل حمض الخل الذي يتشكل أثناء تخمر الحبات، حيث ينتشر جزء من هذا الثيوبرومين عندئذٍ عبر القشرة.

3.3.2.3.21 الشحميات Lipids

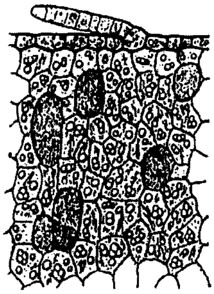
يعد دهن الكاكاو (زبدة الكاكاو) نظراً لقيمته ووجوده من أكثر مكونات حبات الكاكاو أهمية، وقد تناولناه بدراسة منفصلة في مكان آخر (قارن 3.2.2.3.14).

4.3.2.3.21 السكريات Carbohydrates

يأتـــي النشاء في طليعة السكريات الموجودة في حبات الكاكاو ولاسيما في البذور ولكن ليس في القشرة، وتلك حقيقة يستفاد منها في التحري المجهري لمسحوق الكاكاو اعتماداً على وجود النشاء كمقوم مميز. أما مكونات ألياف الحمية فمنها البنتوزانات والغالاكتانات، والموسين الحاوي حمض غالاكتورونيك والسلُّولُوز. تتضمن السكريات الذوابة الموجودة الستاكيوز والرافينوز والسكروز (0.08-1.5%) والغلوكوز والفركتوز. تحدث حلمهة السكروز أثناء تخمر الحبات، مما ينتج عنه مورد للسكر المرجع الذي له أهميته في تشكل الرائحة أثناء التحميص. تشاهد بعض السكريات الأخرى في كسارة الحبيبات، الكاكاو، مثل سكر الميزوانوزيتول والفاتين والفرباسكوتتروز وسكاكر أخرى.

5.3.2.3.21 المركبات الفينولية Phenolic Compounds

تتكون الفلقات في الكسارة من نوعين من الخلايا البارنشيمية (الشكل 5.21). وتتصف هذه الخلايا بأن ما يزيد على 90% منها يكون صغيراً ويحتوي البروتوبلازم وحبيبات النشاء، وحبات أليورون وكريات الدسم. أما الخلايا الأكبر فتتبعثر بين تلك الصغيرة وهي تحتوي كل المركبات الفينولية والبيورين. وتكوّن خلايا التخزين هذه (خلايا الصباغ) نحو 11-13% من النسيج وهي تحتوي الأنثوسيانين، وهي تبدو، بحسب تركيبها إما بيضاء أو بلون قرمزي داكن. يعرض (الجدول 22.21) تركيب هذه الخلايا والنسيج الكلي.



الشكل 5.21: مقطع عرضي لنسيج الفلقة في الكاكاو

ولمحتوى المركبات الفينولية أهميته، كذلك، من ناحية الوقاية الكيميائية وباحتواء الكاكاو على 84 ملغ/غ من مكافئات حمض الغالليك (GAE) وعلى 77 ملغ/غ من مكافئات الايـــي كاتيكين (ECE) وتبين أن مسحوق الكاكاو يحتوي تراكيز عالية جداً بالمقارنة مع الشاي الأخضر (84 ملغ/غ من GAE وعلى 24ملغ/غ من ECE) ومع الشاي الأسود (62 ملغ/غ من GAE و17 ملغ/غ من ECE).

ثمة ثلاث مجموعات من المركبات الفينولية في الكاكاو: الكاتيكين (نحو 37%)، والأنثوسيانين (نحو 4%) والليوكوانثوسيانين (نحو 58%). والكاتيكين الرئيسي هو (-)إيـــي كاتيكين فضلاً عن (+)كاتيكين و(+)غالوكاتيكين و(-)إيـــي غالوكاتيكين. أما جزء الانثيوسيانين فيتكون في أغلبه من السيانيدين-3-أرابينوزيد والسيانيدين-3-غالاكتوزيد.

الجدول 22.21: تركيب خلال تخزين عديد الفينول في نسيج الكاكاو

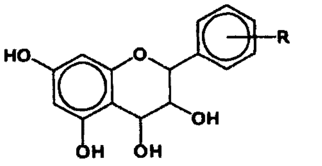
المكون	خلية تخزين عديد الفينول (%)	الفلقة (%) [a]
كاتيكين	25.0	3.0
ليوكوسيانيدين	21.0	2.5
ليوكوسيانيدين متبلمر	17.5	2.1
أنثوسيانين	3.0	0.4
فينول كلي	66.5	8.0
ثيوبرومين	14.0	1.7
كافئين	0.5	0.1
سكاكر حرة	1.6	
عديدات السكريد	3.0	
مركبات أخرى	14.4	

[a] على شكل % من المادة الجافة

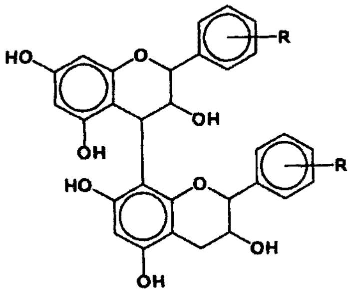
وتتصف مركبات طليعة الليوكوأنثوسيانين أو الليوكوانثوسيانين بأنها تعطي، عند تسخينها في وسط حمضي، الانثوسيانين

والكاتيكين أو الايبـــي كاتيكين على التوالي. والشكل الموجود بالنسبة الأكبر هو فلافين -3-4-ديول (I في المعادلة 9.21)، الذي يتكاثف عبر الارتباط 4 ← 8(II) أو 4 ← 6(III) مشكلاً المثنويات أو المثلوثات أو القليلات الأعلى (قارن الفقرة 2.5.2.1.18، المعادلة 20.18).

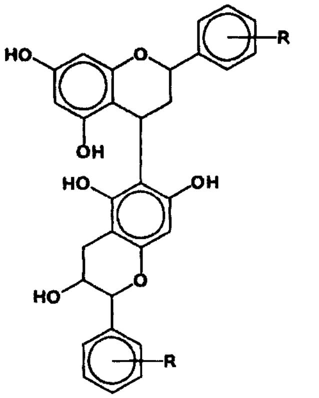
يوجد الليوكوأنثوسيانين في فواكه مختلف النباتات، فضلاً عن الكاكاو، لاسيما التفاح والكمثرى وجوز الكولا.



I



II



(9.21) III

6.3.2.3.21 الحموض العضوية Organic Acids

تسهم كل من حموض الستريك والاستيك (الخل) والسكسينك والماليك في مذاق الكاكاو (الجدول 23.21). تتشكل هذه الحموض أثناء التخمر ويعتمد مقدار حمض الخل المتحرر من قبل اللب والمخزن من قبل الفلقة على مدة التخمر وعلى طريق التجفيف المستخدمة. وقد تبين احتواء ثمانية أصناف من الكاكاو نحو 1.22-1.69% من الحموض الكلية، وعلى 0.79-1.25% من الحموض الطيارة و0.19-0.71% من حمض الخل.

7.3.2.3.21 المركبات الطيارة ومواد النكهة Volatile Compounds and Flavor Substances

تعتمد رائحة الكاكاو بشدة على الجنـــي والتخمر والتجفيف والتحميص. وللحبات الطازجة رائحة الخل ومذاقه. ويمكن

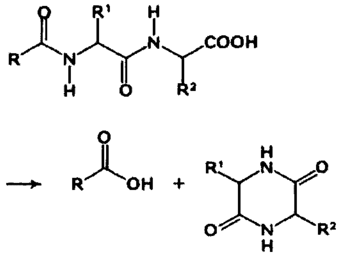
لمذاق الكاكاو المر واللاذع وما يليه من طعم حلو أن يتخرب بكثير من الأخطاء، مثلاً معالجة الحبات غير الناضجة أو المفرطة النضج أو المهواة بقدر غير كاف، أو الحاجة إلى مزج الثمار، أو الإصابة بالجراثيم الغريبة أو التخريب الذي يحدثه الدخان نتيجة للتجفيف غير الملائم.

الجدول 23.21: مواد المذاق في الكاكاو المحمصة

المركب	التركيز (ميلي مول/كغ)
المجموعة المرة	
مقرون – حلقة (Val-L-Pro-L)	8.9
ثيوبرومين	63.6
مقرون – حلقة (Leu-L-Val-L)	0.82
مقرون – حلقة (Ile-L-Ala-L)	0.64
مقرون – حلقة (Pro-L-Ile-L)	0.54
المجموعة اللاذعة	
N-[4,3-ثنائي هيدروكسي-(E)-سيناmoيل]-3-هيدروكسي-L- تيروزين	0.9
(–)-ايبـــي كاتيكين	8.6
كويرسيتين-3-O-β-D- غلوكوبيرانوزيد	0.10
كويرسيتين-3-O-β-D- غالاكتوبيرانوزيد	0.034
γ-أمينو حمض البوتيريك	5.0
المجموعة الحامضة	
حمض السيتريك	31
حمض الأسيتيك	17
حمض السّكسينيك	1.7
حمض الماليك	3.6

يضم (الجدول 24.21) قائمة بمواد الرائحة في مسحوق الكاكاو. وقد حضر نموذج باستخدام الـــ 24 من مواد الرائحة (قارن 7.2.5) على أساس مسحوق الكاكاو المنـــزوع الرائحة، أعطى رائحة قريبة جداً من رائحة الكاكاو.

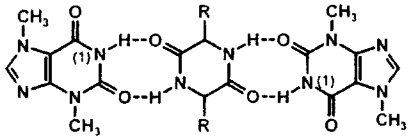
يتصف مذاق الكاكاو بأنه مر لاذع حامض ويمكن توليده بمزج 41 مقوماً مذاباً في الماء (pH 3.5). والمواد الرئيسية يعرض لها (الجدول 23.21). ويتضمن الطعم المر إلى جانب الثيوبرومين، سلسلة من ثنائي كيتو باي بيرازين (قارن الجدول 23.21) التـــي تتشكل من تدرك البروتين أثناء التحميص (المعادلة 10.21).



(10.21)

يزداد طعم الثيوبرومين المر شدة بالتآثر مع بعض ثنائي كيتو بيبيرازينات، بنسبة مولية 1:2 تعطى الشدة الأعلى. لكن هذه المعقدات لا تعمل إلا متضافرة حيث تتكون الجسور الهدروجينية في الكافئين المبينة في (المعادلة 11.21)، وهكذا فإن التضافر لا يحدث مثلاً في الكافئين عند مَثْيَلَة ذرة -N-(I) حلقة في البيورين.

وإلى جانب المركبات الواردة في (الجدول 23.21) يسهم الايـــي كاتيكين في المذاق اللاذع ويؤثر كذلك في مسحة الطعم المر.



(11.21)

الجدول 24.21: تراكيز مواد الرائحة الفعالة في مسحوق الكاكاو[a]

المركب	التركيز (ملغ/كغ)
حمض الخل (استيك أسيد)	332
3-ميثيل بوتانال	25.8
2-ميثيل بوتانال	14.3
فينيل أسيت ألدهيد	6.60
3-ميثيل حمض البوتيريك	8.55
2-فينيل حمض الأسيتيك	7.70
ميثيل حمض البروبيونيك	2.80
2-ميثيل حمض البوتيريك	1.75
4-هيدروكسي-5,2-ثنائي ميثيل-(2H)3-فورانون	0.62
2-فينيل الايثانول	0.59
حمض البوتيريك	0.32
2-فينيل أسيتات الايثيل	0.32
2-ميثوكسي الفينول	0.23
4-ميثيل الفينول	0.12
لينالوول	0.072
2-ايثيل-6,3-ثنائي ميثيل بيرازين	0.070
3-ميثيل اندول	0.055
2-ايثيل-5,3-ثنائي ميثيل بيرازين	0.031
3-هيدروكسي-5,4-ثنائي ميثيل-(5H)2-فورانون	0.015
3,2-ثنائي ايثيل-5-ميثيل بيرازين	0.008
ثنائي ميثيل ثلاثي سلفيد	0.007
2-أسيتيل-1-بيرولين	0.006
2-ميثيل-3-(ميثيل ثيو)-فوران	0.0005
2-ايزوبوتيل-3-ميثوكسي بيرازين	0.0009

[a] مسحوق الكاكاو منـــزوع الدسم جزئياً (محتوى الدسم: 20%)، ومعالج بالقلوي.

4.2.3.21 التفاعلات أثناء التخمر والتجفيف Reactions During Fermentation and Drying

تُميّز التفاعلات التـــي تجري ضمن اللب أثناء تخمر ثمرة الكاكاو الكاملة من تلك التفاعلات التـــي تحدث في كسارة حبات الكاكاو أو في الفلقات. يتخمر سكر اللب إلى كحول وCO_2 بفعل الخميرة في اليوم الأول ويمكن لتخمر حمض اللبن أن يحدث بقدر ضئيل. وتؤثر الإنزيمات الحالة للبكتين والغليكوزيداز الأخرى في تدرك عديدات السكريد ويتبدى هذا في تميع اللب وانفصاله بالتصفية. يُحسن هذا في التهوية مما يؤدي إلى أكسدة الكحول إلى حمض الخل بجراثيم حمض الخل أثناء الأيام الثانـــي إلى الرابع تنخفض الـــ pH من نحو 6.5 إلى نحو 4.5 وتزداد درجة الحرارة إلى 45-50% وتصبح جدر خلايا البذرة

نَفوُذة كما تقتل بذرة الكاكاو الحية ويصبح كامل الكتلة رهناً بعملية تأكسدية. ويسود من اليوم الخامس إلى اليوم السابع تفاعلات الأكسدة للمركبات الفينولية وتكاثفها. وتتفاعل الحموض الأمينية والببتيدات مع منتجات تأكسد المركبات الفينولية معطية فلوبافينات غير ذوابة في الماء سمراء اللون أو سمراء بنفسجية (أسمر وأحمر الكاكاو) التـــي تكسب حبات الكاكاو المخمرة لونها المميز. ويؤدي تناقص محتوى الفينولات الذوابة إلى تلطيف نكهة الكاكاو الأصلية اللاذعة القاسية. وأخيراً تتوقف تفاعلات الأكسدة بتجفيف البذور حتـــى يصبح محتواها من الرطوبة دون 8%. تعطي حلمهة البروتينات والببتيدات أثناء التخمر مع الحموض الأمينية طلائع مركبات الرائحة. يبين (الجدول 25.21) ازدياد الحموض الأمينية أثناء التخمر ومدى تدركها إلى ألدهيدات وأمينات.

الجدول 25.21: تشكل الحموض الأمينية الحرة المرافقة لألدهيدات ستريكر وأميناته في الكاكاو

المركب	العملية		
	بدون تخمر[a]	بعد التخمر[b]	بعد التحميص[c]
الحمض الأمينـــي (ملغ/كغ)			
L-فينيل ألانين	190	1120	700
L-لوسين	170	1240	760
L-ايزولوسين	140	390	280
الألدهيدات (ميكروغرام/كغ)			
فينيل أسيت ألدهيد	16	34	202
3-ميثيل بوتانال	116	1636	8470
2-ميثيل بوتانال	143	2075	3791
الأمينات (ميكروغرام/كغ)			
2-فينيل ايثيل أمين	227	1168	10,216
2-/3-ميثيل بوتيل أمين	129	1219	17,070

[a] بعد غسيل اللب والتجفيف في الشمس.

[b] تخمر (7 أيام) ثم تجفيف في الشمس.

[c] كما في (b) ثم التحميص لمدة (15 دقيقة في 95°م ثم زيادة درجة الحرارة خلال 20 دقيقة إلى 115، تبريد).

إن الخطوة الحاسمة في التدرك هي التحميص وليس التخمر، وهكذا فإن تفاعل ستريكر (قارن 7.4.2.4) يسهم بقدر أكبر في تشكل مركبات الرائحة هذه (باستثناء -2-ميثيل بوتانال) من تفاعلات التدرك الإنزيمية المقابلة. يمنع الإجراء الملائم في عملية التخمر نمو جراثيم مضرة كالعفن وجراثيم حمض البوتاريك والجراثيم المحرضة على التفسخ.

5.2.3.21 إنتاج شراب الكاكاو Production of Cocoa Liquor

تفتت بعد التحميص والتجفيف كسارة حبيبات الكاكاو وتسحق لتحطيم جدران الخلايا وتكشف زبدة الكاكاو. يستخدم في عملية التفتيت مطاحن مجهزة بسكاكين ومطارق أو بكرات للتكسير. بينما تستخدم مطاحن كرات دوارة أو حجرية أفقية أو مطاحن ذات أقراص فولاذية لتنعيم قسيمات الكاكاو. ويكون المنتج الحاصل على شكل معجون سيال متجانس من كتلة الكاكاو أو سائلها.

6.2.3.21 إنتاج شراب الكاكاو مع قابلية تبعثر محسنة
Production of Cocoa Liquor with Improved Dispersability

تخضع كسارة الكاكاو أو كتلة الكاكاو إلى عملية قَلوَنَة تهدف إلى تلطيف النكهة بتعديل جزئي للحموض الحرة مما يحسن في اللون ويعزز من استرطاب مسحوق الكاكاو ويحسن قابلية التبعثر ويمد في أمد المقدرة على الحفاظ على حالة التعلق (البقاء

على شكل معلق). وبالتالي تمنع من تشكل الثفل في شراب الكاكاو. تشتمل العملية على استخدام المحاليل أو معلقات من أوكسيد المغنـــزيوم أو هيدروكسيد أو كربونات الصوديوم أو البوتاسيوم أو هيدروكسيداهما. تنجز العملية عادة في درجة حرارة مرتفعة وتحت الضغط باستخدام البخار.

تقوم هذه العملية، التـــي كان أول من طبقها فانهوتن، في 1828 (من هنا تأتـــي التسمية عملية الكاكاو الألمانية)، على معالجة الحبات المحمصة (2-2.5) بمحلول قلوي مخفف على درجة حرارة 57-100°م، ثم التعديل إذا لزم الأمر بوساطة حمض الطرطر والتجفيف إلى محتوى من الرطوبة نحو 2% في مجفف تحت الفراغ أو بمزيد من عجن الكتلة في درجة الحرارة فوق 100°م. تسبب هذه المعالجة فضلاً عن تعديل الحمض انتفاخ النشاء وتكون كتلة الكاكاو على شكل بنية مسامية الخلايا. تدعى الكاكاو المعالجة على هذا النحو خطأً منها (كاكاو ذوابة) لأن العملية لا تزيد من الذوبانية. وأخيراً تفتت الكاكاو بمطاحن كرات ناعمة. وتحتوي الكاكاو (المقلاّة) (المعالجة بالقلوي) على 25-58 زبدة كاكاو، و5% من الرماد، ونحو 7% من الكتلة المقلاّة الجامدة والشراب.

7.2.3.21 إنتاج مسحوق الكاكاو بعصر كتلة الكاكاو Production of Cocoa Powder by Cocoa Mass Pressing

يتطلب تحويل كتلة الكاكاو وشرابها إلى مسحوق الكاكاو، خفض نسبة دسم الكاكاو (54% من وزن كسارة الحبيبات وسطياً) بالعصر، ويجري ذلك عادة بضواغط هدروكيلية أو ميكانيكية، أو الأفضل ضواغط طاردة أفقية تحت ضغط 400-500 بار، ودرجة حرارة 90-100°م. ومن أجل إزالة السقط من الخلايا الملوثة، تمرر زبدة الكاكاو الساخنة عبر مرشح ضاغط ثم تقولب وتبرد. تستخدم كتلة زبدة الكاكاو الناتجة في صناعة الشوكولا. تفتت كتلة الكاكاو المضغوطة لتصبح قاسية كالحجر، وذات المحتوى من الدسم المتبقي 10-24%، بكسارة مزودة بمناقير، أي كسارة بكرات ذات أسنان للهرس. تطحن بعدئذ في مطحنة بأوتاد وتفصل إلى جزء ناعم وآخر خشن بمناخل هوائية، حيث يعاد تدوير الجزء الخشن ويكرر طحنه. يُصنف مسحوق الكاكاو على حسب مدى نـــزع الدسم منه، إلى مسحوق منـــزوع الدسم باعتدال، ويحتوي 20-22% من زبدة الكاكاو وإلى مسحوق منـــزوع الدسم بشدة، ويحتوي أقل من 20% من زبدة الكاكاو وأكثر من 10% منها. ويتصف مسحوق الكاكاو المنـــزوع الدسم باعتدال بلون أغمق وألطف مذاقاً. يستخدم مسحوق الكاكاو بشكل واسع في صنع منتجات أخرى مثال في حشوات أنواع الحلويات (الكعك والكاتو والبودينغ والبسكويت) وفي صناعة المثلجات ومشروب الكاكاو.

3.3.21 الشوكولا Chocolate

1.3.3.21 مقدمة Introduction

تعد سويسرا الأولى بين دول العالم في استهلاك الفرد من الشوكولا، إذ يساوي متوسط استهلاك الفرد السنوي من الشوكولا 10.2كغ (2004) تليها النرويج (9.2كغ) ثم بلجيكا (9.2كغ) ثم ألمانيا (9.0كغ) ثم إيرلندا (8.8كغ) ثم بريطانيا (8.8كغ). يتدنـــى استهلاك الفرد في إيطاليا من الشوكولا إلى 3.5كغ، وفي اليونان إلى 2.5كغ وفي اليابان إلى 1.8كغ وفي أسبانيا (1.6كغ) وفي البرازيل (1.0).

وقد صنعت الشوكولا بادئ الأمر مباشرة من كسارة حبيبات الكاكاو بسحقها بوجود السكر. أما الآن فتصنع الشوكولا من سائل الشوكولا غير المقلّى بدمجها مع السكر وزبدة الكاكاو ومواد منكهة ومواد الرائحة، وأحياناً، مع مقومات أخرى (الحليب والمكسرات ومعجون القهوة، ...الخ).

تمزج هذه المكونات ثم تصفى ثم تعالج، ثم تقولب، وللحصول على شوكولا ذات رائحة مميزة، متماثلة في بنيتها وثابتة في

شكلها (تذوب في الفم)، لا بد من اتباع سلسلة من خطوات المعالجة الضرورية، كما هو موصوف أدناه.

2.3.3.21 إنتاج الشوكولا Chocolate Production

1.2.3.3.21 المزج Mixing

يعد المزج عملية معالجة تجمع بين كل من الشوكولا السائلة والسكر المتبلور من الصنف الممتاز وزبدة الكاكاو، ومسحوق الحليب من أجل شوكولا الحليب، بوضعها في خلاط أو في عجان، فيتشكل ملاط متجانس من الشوكولا الخشنة بعد المزج المركّز.

2.2.3.3.21 التصفية Refining

تنجز خطوة التصفية بوساطة مصفاة أو عدة مصاف ذات أسطوانات دوارة تقوم بتقتيت ملاط الشوكولا وتحوله إلى كتلة ذات قوام مكونة من قسيمات أكثر نعومة تكون الأسطوانات جوفاء ويمكن تعديلها إلى درجة الحرارة المطلوبة بالتبريد بالماء. يتكون المنتج النهائي المصفى من قسيمات لا تزيد في حجمها على 30 إلى 40 ميكرومتر. وينبغي أن يكون محتواها من الدسم 23-28%.

3.2.3.3.21 النضج Conching

تكون كتلة الشوكولا المصفافة جافة وبشكل مسحوق في درجة حرارة الغرفة، وتمتلك نكهة خشنة حامضة. لذا تخضع للنضج قبل مزيد من المعالجة بأن تحفظ في غرف دافئة في 45-50°م نحو 24 ساعة. يكسب النضج الشوكولا قواماً عجينياً ويمكن استخدامها في إنتاج مختلف أنواع الشوكولا التجارية. وللحصول على شوكولا فاخرة زائدة النعومة لا بد من خطوة نضج إضافية. تنجز هذه الخطوة في قدور مدورة أو مستطيلة مجهزة بخلاطات دوارة أو أسطوانية. تمزج كتلة الشوكولا وتسحق وتعجن.

تنجز العملية عادة في مراحل ثلاث، ودرجة الحرارة الأعلى 65م° مع الشوكولا بالحليب، و75°م مع الشوكولا الخالية من الحليب. ففي المرحلة الأولى تعالج الكتلة، على حسب الوصفة والعملية، مدة تزيد على 6-12 ساعة. يحدث فقد الرطوبة أثناء التسخين وجزء من المواد الطيارة (الايثانال والاسيتون وثنائي الأستيل، والميثانول والايثانول والايزوبروبانول والايزوبوتانول والايزوبنتانول واستر حمض الخل الايثيلي)، ويصبح الدسم موزعاً بانتظام بحيث تتغطى كل قسيمة كاكاو بطبقة رقيقة (فيلم) من الدسم. لا يسمح لدرجة الحرارة في هذه المرحلة بالارتفاع إذ يمكن أن يتسبب ذلك بفقد مواد الرائحة الهامة، مثلاً البيرازين (قارن 7.3.2.3.21). تميع الكتلة في المرحلة الثانية بإضافة زبدة الكاكاو المتبقية وبسرعة مزج أعلى يزداد التجانس. ويعتمد هنا أيضاً الزمن اللازم على مواصفات المنتج المطلوبة: من 6 إلى 40 ساعة. أما في المرحلة الثالثة، التـــي تبدأ بساعتين إلى ثلاث ساعات قبل نهاية عملية النضج يضاف الليستثين ومكونات أخرى. تؤدي إضافة الليسثين بنسبة 1.5% في حدها الأعلى إلى إنقاص سرعة الجريان ولزوجة الكتلة، ويمكن لجزء واحد من الليسثين أن يحل محل نحو 8 إلى 10 أجزاء من زبدة الكاكاو. وما تزال العمليات الكيميائية المتضمنة في هذه المرحلة غير مفهومة بالكامل.

وقد بذل كثير من الجهود لتقصير عملية التصفية هذه المستهلكة للزمن والطاقة والحيز في قدور النضج. وقد طورت عمليات ترتكز إلى التصفية المسبقة المنفصلة لكتلة الكاكاو أو كسارة الحبيبات. وتستخدم تقنية فيلم الرذاذ كتلة الكاكاو بمحتواها الطبيعي من الماء، أو بإضافة مستمرة للماء بنسبة 0.5-2% مع أنواع الكاكاو العالية الحموضة. وتخضع الكاكاو في

تقنية الفيلم التدويمي ذي النقل الحراري المباشرة إلى نزع الرطوبة ونزع الحموضة ونزع الغاز والتحميص في جريان معاكس للهواء الساخن (حتـــى 130°م) ومن أجل التصفية النهائية، يمكن استخدام مصافي مطورة حديثاً فضلاً عن قدور النضج التـــي أثبتت جدارتها مع مرور الزمن. تنقص هذه المصافي زمن النضج إلى 8 ساعات وإن تطوير قدور النضج تعمل بشكل مستمر جارٍ تسريعه.

4.2.3.3.21 القولبة والتقسية Tempering and Molding

ينبغي، قبل القولبة، أن تقسى كتلة الشوكولا للشروع في التبلور. وتعد هذه العملية ذات أهمية من أجل كل من البنية (الحاجة لملء القالب) والمظهر (سطح صقيل لماع) أي غير معتم، تنتج منها نوى البلورات تحت شروط مسيطر عليها (التبلور المسبق). تبرد الشوكولا المصهورة بادئ ذي بدء من 50°م إلى 18°م خلال 10 دقائق مع التحريك المستمر. ويحفظ في هذه الدرجة المنخفضة من الحرارة مدة 10 دقائق لتكون الشكل -β الثابت من زبدة الكاكاو (قارن 2.1.3.3). ترفع عندئذٍ درجة حرارة الشوكولا خلال 10 دقائق إلى 29-31°م تتباين شروط العملية على حسب التركيب. وتفيد عملية التقسية بغض النظر عن متحولات العملية في وفرة كبيرة من بلورات الدسم ذات درجات انصهار عالية. وتتحول كتلة الشوكولا المنصهرة، أثناء خطوة التبريد إلى بنية ذات محتوى من الدسم ثابت تجاه الحرارة صلبة متجانسة دقيقة التبلور، تتميز بخواص ذوبان جيدة وسطح صقيل جذاب.

تحفظ الشوكولا قبل القولبة في 30-32°م وتصب في قوالب ساخنة من بلاستيك أو معدن بمضخة قياس. تمر القوالب المعبأة فوق هزاز للسماح للهواء الأسير بالتحرر. ثم تمر بعدئذٍ عبر نفق تبريد، تتصلب خلالها الكتلة بالتبريد البطيء، ثم ما يلبث المنتج في النهاية عند 10°م، أن ينفلت من القالب. والآن تقوم آلات التقسية والقياس والتعبئة والتبريد والصر والتغليف بإنتاج الشوكولا بشكل آلي كامل.

3.3.3.21 أنواع الشوكولا Kinds of Chocolate

تمثل الشوكولا بالمعنـــى الدقيق، سلعة غذائية يمكن قولبتها التـــي تتكون من كسارة حبيبات الكاكاو وقسيماتها أو الكاكاو السائلة مع السكر، مع إضافة كل من المكونات التالية أو بدونها، زبدة الكاكاو والأعشاب الطبيعية والتوابل والفانيلين وايثيل الفانيلي. تحتوي الشوكولا سائل الكاكاو بنسبة 40% على الأقل أو مزيجاً من السائل وزبدة الكاكاو، وعلى مقدار من السكر يصل إلى نحو 60%، ويبلغ المحتوى من زبدة الكاكاو نحو 21%، وعندما يمزج سائل الكاكاو مع زبدة الكاكاو تبلغ النسبة نحو 33%.

يبين (الجدول 26.21) تركيب أهم أنواع الشوكولا وغلاف الحلويات منها.

الجدول 26.21: تركيب بعض منتجات الشوكولا

المنتج	كتلة الكاكاو %	مسحوق الحليب المقشود %	زبدة الكاكاو %	الدسم الكلي %	زبدة الحليب %	سكر %
شوكولا الخبيز	50-33	-	7-5	30-22	-	60-50
شوكولا الطلي	60-35	-	حتى 15	35-28	-	50-38
شوكولا قشدة الحليب	20-10	16-8	22-10	36-33	10-5.5	60-35
شوكولا الحليب الكامل	30-10	23-9.3	20-12	32-28	7.5-3.2	60-32
شوكولا الحليب المقشود	35-10	25-12.5	25-15	30-22	2-0	60-30
شوكولا المثلجات	65-33		25-5	46-35		50-25

تُحضر شوكولا الخبيز بطريقة خاصة. وتتضمن أنواع الشوكولا الأخرى: القشدة، الحليب الكامل، أو الحليب المقشود،

والحشية، والفواكه، والمكسرات، واللوز، وتلك التـــي تحتوي القهوة أو قشور البرتقال المحلاة. أما شوكولا الكولا فهي نوع يحتوي على الكافئين (بنسبة أعظمية 0.25% من الكافئين) يحضر بالمزج مع مستخلص مأخوذ من القهوة أو الكولا أو أي من النباتات التـــي تحتوي الكافئين. وتحضر شوكولا الحمية للسكريين أو أصحاب الحمية باستبدال السكر بالفركتوز أو المانيتول أو السوربيتول أو الكزيليتول. يعرض (الجدول 26.21) المعلومات المتعلقة بتركيب الطلاء بالشوكولا. يمكن للشوكولا أيضاً أن تحتوي المكسرات واللوز التـــي يصار أحياناً إلى إنقاص محتواها من الزيت بالعصر حتـــى 2/3 ما كان عليه في البدء. ويلجأ إلى هذا التبريد لأن للزيت نقطة انصهار أدنـــى منها لزبدة الكاكاو. أما في الشوكولا المحشية فتوضع الحشوة في البدء في كأس الشوكولا (قالب) ثم تغلق بغطاء من الشوكولا. وتحضر كسيرات الشوكولا الناعمة بعصر الشوكولا المنخفضة الدسم عبر صفيحة مثقبة. تصنع الأشكال الجوفاء من الشوكولا باستخدام قوالب ثنائية الأجزاء أو بمكبس أجوف أو بلصق الأجزاء المقولبة سوية.

يرجع المصطلح برالين Praline في أصله إلى اسم الماريشال الفرنسي (*Duplessis-Praslin*) الذي قام طباخه بتغطية الحلويات بالشوكولا. فقط قليل من المعالجات المختارة سوف تذكر. فمن أجل البرالين ذي اللب القاسي، يسكب قطر السكر الساخن فوق المشبع (فندان) في قوالب تكسوها طبقة جد رقيقة من طحين ثم يترك ليبرد، يغطس اللب المتجمد في مغطس من مصهور الشوكولا وبالتالي يكتسب طبقة من غلاف الشوكولا. ويمكن "للفندان" أن يستبدل كلياً أو جزئياً بمعجون الفاكهة مثلاً حلوى المرزبانية والمربـــى والمكسرات واللوز... الخ (حلوى- برالين). تحضر مثل أنواع البرالين هذه بقشرة من السكر أو بدونها من مزيج من محلول سكري كثيف مع الشوكولا السائلة بسكب المزيج في فراغات القالب. تتبلور القشرة الصلبة على الجدار الخارجي بينما يبقى الجزء الداخلي من المزيج مائعاً. يغطس اللب الناتج بهذه الطريقة في الشوكولا المائعة، كما شرح سابقاً. أما البرالين بدون قشرة من السكر (من البراندي أو مشروب آخر)، وتتضمن العملية آلة جوفاء تتشكل فيها قشرة الشوكولا، ثم تملأ بعدئذ بالبراندي مثلاً، وتغلف بغطاء في آلة ثانية. ويمكن للفندان أيضاً أن يحتوي إنفيرتاز (invertase) وبالتالي تتمتع حشوة البرالين بعد بضعة أيام. يحضر الملاط البلاستيكي بسحق مبدئي للمكونات في طاحون ثم تصفى. ويغطي الزيت الذي تحتويه المكونات (لوز، مكسرات، فستق العبيد) الاتساق (القوام) للملاط بعد الطحن. يحضر مسحوق الشوكولا، للاستخدام في تحضير الشرابات (مسحوق الشوكولا أو دقيقها) من الكاكاو المائعة أو مسحوقها مع السكر، وتمزج عادة بالمنكهات مثل الفانيللين. تبلغ نسبة السكر في المسحوق لتحضير مشروب الشوكولا 65%.

يحضر قطر الشوكولا في USA بإضافة الأميلاز الجرثومي. يمنع الإنزيم القطر من الثخانة أو التصلب باستحلال نشاء الكاكاو وتحويله إلى ديكسترين. وإن غلاف الدسم هو غلاف صقيل يماثل غلاف الشوكولا يحضر من دسم غير زبدة الكاكاو (دسم من فستق العبيد، وجوز الهند) وهي تستخدم عادة على المنتجات الخبيز أو منتجات الحلويات. وتحتوي الشوكولا الاستوائية دسماً عالية درجة التميع أو أنها تحضر خصيصاً لجعل الشوكولا مقاومة للحرارة. يمكن رفع نقطة انصهار زبدة الكاكاو بإجراء بلورة مسبقة محكومة. ويرتكز خيار آخر على تشكيل هيكل من السكر متماسك يرسب الدسم في فراغات خالية فيه، وعلى العكس من الشوكولا النظامية، لا يوجد هنا طور مستمر من الدسم كي يتقوض أثناء التسخين.

4.3.21 تخزين منتجات الكاكاو Storage of Cocoa Products

تحتاج منتجات الكاكاو جميعها، بدءاً من الكاكاو الخام إلى الشوكولا، إلى عناية زائدة في التخزين، في مكان بارد، جاف، جيد التهوية، محمي من ضوء الشمس، ومن أية مصادر للروائح. ودرجة الحرارة الملائمة هي في المجال 10-12°م، مع رطوبة نسبـــية تساوي 55-65%. تتصف منـــتجات الشوكولا بأنـــها عرضة للهجوم السهل من قبل الحشرات لاسيما عتّة الكاكاو

(*Ephestia elutella.* و*Cadra cauteila*)، وعتة الدقيق (*Ephestia kuhniella*) وكذلك الخنافس (*Coleoptera*) والصراصير (*Dictyoptera*) والنمل (*order Hymenoptera*).

تبدو الشوكولا السيئة التخزين بسطح كامد ضارب للرمادي. ويحدث تزهّر السكر بسبب تخزين الشوكولا في شروط رطبة (الرطوبة النسبية تزيد على 75-80%) أو بتساقط الندى، مسبباً استحلال قسيمات السكر الدقيقة على سطح الشوكولا، التـــي ما تلبث، بعد التبخر، أن تكون بلورات أكبر. أما تزهر الدسم فينشأ من دسم الشوكولا في درجات حرارة أعلى من 30°م، حيث ينفصل الدسم السائل في درجة الحرارة هذه، ويشكل بعد الانجماد المتكرر بقعة بيضاء واسعة. كذلك يمكن أن يحدث هذا بسبب التبلور المسبق غير المناسب أو التقسي أثناء إنتاج الشوكولا. يمكن تحاشي هذا العيب أو تقويمه بالتقسية اللاحقة في درجة حرارة 30°م مدة 6 ساعات.

4.21 المراجع

Bokuchava, M.A., Skobeleva, N.I.: The biochemistry and technology of tea manufacture. Crit. Rev. Food Sci. Nutr. *12*, 303 (1979/80)

Castelein, J., Verachtert, H.: Coffee fermentation. In: Biotechnology (Eds.: Rehm, H.-J., Reed, G.), Vol. 5, p. 587, Verlag Chemie: Weinheim. 1983

Clarke, R.J., Vitzthum, O.G.: Coffee. Recent Developments. Blackwell Science Ltd., Oxford, 2001, p. 1, 50 and 68

Clifford, M.N., Willson, K.C. (Eds.): Coffee, botany, biochemistry and production of beans and beverage. The AVI Publishing Comp. Inc., Westport, Conn. 1985

Engelhardt, U.H., Lakenbrink, C., Lapczynski, S.: Antioxidative phenolic compounds in green-black tea and other methylxanthine-containing beverages. In: Caffeinated beverages. ACS Symposium Series *754*, 111 (2000)

Frank, O., Zehentbauer, G., Hofmann, T.: Bioresponse-guided decomposition of roast coffee beverage and identification of key bitter taste compounds. Eur. Food Res. Technol. *222*, 492 (2006)

Frauendorfer, F., Schieberle, P.: Identification of the key aroma compounds in cocoa powder based on molecular sensory correlations. J. Agric. Food Chem. *54*, 5521 (2006)

Garloff, H., Lange, H.: Kaffee. In: Lebensmitteltechnologie (Ed.: R. Heiss) Springer, Berlin, 1988, p. 355

Granvogl, M., Bugan, S., Schieberle, P.: Formation of amines and aldehydes from parent amino acids during thermal processing of cocoa and model systems: new insights into pathways of the Strecker reaction. J. Agric. Food Chem. *54*, 1730 (2006)

Guth, H., Grosch, W.: Furanoid fatty acids as precursors of a key aroma compound of green tea. In: Progress in Flavour Precursor Studies (Eds.: P. Schreier, P. Winterhalter) Allured Publishing Corporation, 1993, p. 189

Hatanaka, A.: The fresh green odor emitted by plants. Food Rev. Int. *12*, 303 (1996)

Ho, C.-T., Zhu, N.: The chemistry of tea. In: Caffeinated beverages. ACS Symposium Series *754*, 316 (2000).

Lange, H., Fincke, A.: Kakao und Schokolade. In: Handbuch der Lebensmittelchemie, Bd. VI (Ed.: Schormüller, J.), p. 210, Springer-Verlag: Berlin, 1970

Lee, K.W., Kim, Y.J., Lee, H.J., Lee, C.Y.: Cocoa has more phenolic phytochemicals and a higher antioxidant capacity than teas and red wine. J. Agric. Food Chem. *51*, 7292 (2003)

Maier, H.G.: Kaffee. Verlag Paul Parey: Berlin. 1981

Münch, M., Schieberle, P.: A sensitive and selective method for the quantitative determination of fatty acid tryptamides as shell indicators in cocoa products. Z. Lebensm. Unters. Forsch. A *208*, 39 (1999)

Poisson, L., Kerler, J., Liardon, R.: Assessment of the contribution of new aroma compounds found in coffee to the aroma of coffee brews. In: State of the Art in Flavour Chemistry and Biology. T. Hofmann, M. Rothe, P. Schieberle (eds.) Deutsche Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie, Garching, 2004, p. 495

Rizzi, G.P.: Formation of sulfur-containing volatiles under coffee roasting conditions. In: Caffeinated beverages. ACS Symposium Series *754*, 210 (2000)

Sanderson, G.W.: Black tea aroma and its formation. In: Geruch- and Geschmackstoffe (Ed.: Drawert, F.), p. 65, Verlag Hans Carl: Nürnberg. 1975

Scharbert, S., Holzmann, N., Hofmann, T.: Identification of astringent taste compounds by combining instrumental analysis and human bioresponse. J. Agric. Food Chem. *52*, 3498 (2004)

Schieberle, P.: The chemistry and technology of cocoa. In: Caffeinated beverages. ACS Symposium Series *754*, 262 (2000)

Schuh, C., Schieberle, P.: Characterization of the key aroma compounds in the beverage prepared from Darjeeling black tea – quantitative difference between tea leaves and infusion. J. Agric. Food Chem. *54*, 916 (2006)

Speer, K., Tewis, R., Montag, A.: 16-O-Methyl-cafestol a quality indicator for coffee. Fourteenth International Conference on Coffee Science, San Francisco, July 14–19, 1991. ASIC 91, p. 237

Stark, T., Bareuther, S., Hofmann, T.: Molecular definition of the taste of roasted cocoa nibs (Theo-

Viani, R.: Coffee. In: Ullmann's enzyclopedia of industrial chemistry. 5th Edition, Volume A7, p. 315, Verlag VCH, Weinheim, 1986

Zürcher, K.: Kakao. In: Lebensmitteltechnologie, (Ed.: R. Heiss) Springer, Berlin, 1988, p. 341

broma cocoa) by means of quantitative studies and sensory experiments. J. Agric. Food Chem. *54*, 5530 (2006) ·

Täupmann, R.: Tee. In: Lebensmitteltechnologie (Ed.: R. Heiss) Springer, Berlin, 1988, p. 364

22. التوابل (الأفاويه) والملح والخل Spices, Salt and Vinegar

1.22 التوابل Spices

تستخدم بعض النباتات التـــي تتصف بنكهتها ورائحتها المميزتين واللاذعتين مجففة أو طازجة لتتبيل الطعام وتنكيهه. يضم الجدول 1.22 أهم نباتات التوابل والجزء من النبات الذي يصلح للاستخدام في تحضير التوابل (الأفاويه).

الجدول 1.22: التوابل المستخدمة في تحضير الأطعمة / معالجتها

الرقم	الاسم الشائع	الاسم اللاتينـــي	تصنيف/رتبة العائلة (النباتية)	منطقة الزراعة
ثمار				
1	فلفل أسود	*Piper nigrum*	Piperaceae	مناطق خط الاستواء والقريبة منها
2	فانيليا	*Vanilla planifolia* *Vanilla fragans* *Vanilla tahitensis* *Vanilla pompona*	Orchidaceae	مدغشقر، جزيرة كومور، مكسيكو، أوغندا
3	فليفلة افرنجية	*Pimenta dioica*	Myrtaceae	جزر الكاريبي، أمريكا الوسطى
4	فليفلة تشيلي (حارة) فلفل أسمر	*Capsicum annuum. var. annuum* *Capsicum frutescens* *Capsicum baccatum, var. pendulum*	Solanaceae	منطقة البحر الأبيض المتوسط والبلقان
5	شجر الغار	*Laurus nobilis*	Lauraceae	منطقة البحر الأبيض المتوسط
6	العرعر	*Juniperus communis*	Cupressaceae	مناطق المناخ المعتدل
7	يانسون	*Pimpinella anisum*	Apiaceae	
8	كراوية	*Carum carvi*	Apiaceae	مناطق المناخ المعتدل
9	كزبرة	*Coriandrum sativum*	Apiaceae	
10	شمار	*Anethum graveolens*	Apiaceae	
بذور				
11	حلبة	*Trigonella foenum greacum*	Leguminosae	منطقة البحر الأبيض المتوسط، مناطق المناخ المعتدل
12	خردل	*Sinapsis albab* *Brassica nigrac*	Brassicaceae Brassicaceae	مناطق المناخ المعتدل
13	جوزة الطيب	*Myristica fragrans*	Myristicaceae	أندونيسيا، سيريلانكا، مدغشقر
14	حب الهال	*Elettaria cardamomum*	Zingiberaceae	الهند، سيريلانكا
	أزهار			
15	قرنفل	*Syzygium aromaticum*	Myrtaceae	أندونيسيا، سيريلانكا، مدغشقر
16	زعفران	*Crocus sativus*	Iridaceae	منطقة البحر الأبيض المتوسط، الهند، أستراليا
17	كبر	*Capparis spinosa*	Capparidaceae	منطقة البحر الأبيض المتوسط

الجدول 22.1: يتبع

الرقم	الاسم الشائع	الاسم اللاتينـــي	تصنيف/رتبة العائلة (النباتية)	منطقة الزراعة
جُذامير Rhizomes				
18	زنجبيل	*Zingiber officinale*	Zingiberaceae	جنوب الصين، الهند، اليابان، جزر الكاريبي، أفريقيا
19	كركم	*Curcuma longa*	Zingiberaceae	الهند، الصين، أندونيسيا
لحاء				
20	قرفة	*Cinnamomum zeylanicum, C. aromaticum, C. burmanii*	Lauraceae	الصين، سيريلانكا، أندونيسيا، جزر الكاريبي
جذور				
21	فجل	*Armoracia rusticana*	Brassicaceae	مناطق المناخ المعتدل
أوراق				
22	ريحان	*Ocimum basilicum*	Labiate	منطقة البحر الأبيض المتوسط، الهند
23	بقدونس	*Petroselinum crispum*	Apiaceae	مناطق المناخ المعتدل
24	صعتر البر	*Satureia hortensis*	Labiate	مناطق المناخ المعتدل
25	طرخون	*Artemisia dracunculus*	Compositae	مناطق المناخ المعتدل، منطقة البحر الأبيض المتوسط
26	مردقوش	*Origanum majorana*	Lamiaceae	مناطق المناخ المعتدل
27	مرو	*Origanum heracleoticum, O. onites*	Lamiaceae	مناطق المناخ المعتدل
28	إكليل الجبل	*Rosmarinus officinalis*	Lamiaceae	منطقة البحر الأبيض المتوسط
29	مريمية	*Salvia officinalis*	Lamiaceae	منطقة البحر الأبيض المتوسط
30	براصيا	*Allium schoenoprasum*	Liliaceae	مناطق المناخ المعتدل
31	زعتر	*Thymus vulgaris*	Lamiaceae	مناطق المناخ المعتدل

[a] الثمار والأوراق، [b] الخردل الأبيض، [c] الخردل الأسود

الجدول 2.22: المحتوى من الزيوت العطرية في بعض التوابل[a]

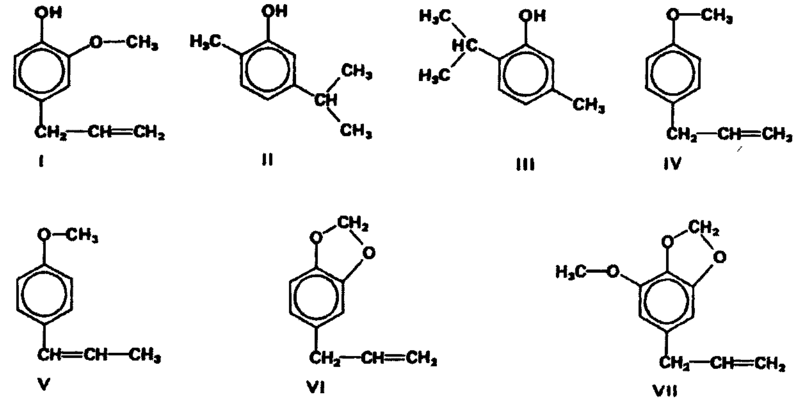
التوابل	حجم/وزن %
الفلفل الأسود	4.5-2.0
الفلفل الأبيض	2.5-1.5
اليانسون	3.5-1.5
الكراوية	7.5-2.7
الكزبرة	1.0-0.4
الشمر (الشبت)	4.0-2.0
جوزة الطيب	15-6.5
حب الهال	10-4
الزنجبيل	3-1
الكركم	5-4
المردقوش	0.4-0.3
حبق الشيوخ	1.1
اكليل الجبل	0.72
المريمية	2.0-0.7

[a] من أجل توابل الأوراق، تشير القيمة إلى وزن المادة الطازجة

1.1.22 التركيب Composition

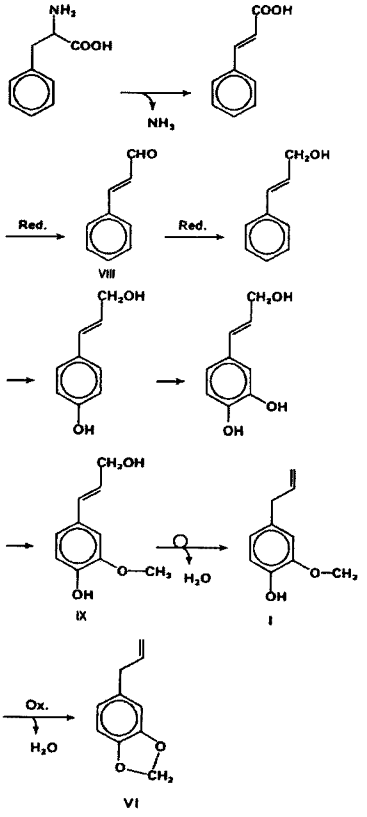
1.1.1.22 مكونات الزيوت العطرية Components of Essential Oils

تحتوي التوابل الرئيسية زيتاً عطرياً أو طياراً (الجدول 2.22)، يمكن عزله بالتقطير بالبخار. ومكونات الزيت العطرية هي إما أحادي كوتيربين أو سيس كوتيربين، أو فينولات وأثيرات فينولية. وأمثلة الصنفين الأخيرين من المركبات هي الأوجينول (I)، والكارفاكرول (II)، والثايمول (III)، والاستراغول (IV)، والأنيثول (V)، والسافرول (VI)، والميرستيسين (VII).



(1.22)

يبدأ التخليق الحيوي للسينام الدهيد (VII) وأيضاً الأوجينول (I) والسافرول (VI) في منشئه من الفينيل ألانين (قارن مع التخليق الحيوي للفينولات النباتية الأخرى في 1.5.2.1.18). يفترض تتالي التفاعل التالي:



(2.22)

ويحتمل أن تتولد بعض مركبات الهدروكربون العطرية معطية توابل بأكسدة التوربين. وأمثلة ذلك: 1-مثيل-4-آيزوبرو بينيل بنـــزين (XI، المعادلة 3.22) المشتق من P-مين-ثا-8,3,1،ثلاثي اين (X) و(+)-آر-كيورمين (XIV) من زينجيبرين (XII) أو من β-سيسكويفيل-لاندرين-(XIII) (المعادلة 4.22).

الجدول 3.22: المركبات المتطايرة في التوابل

نوع التوابل[b]	المكونات[c]
فلفل (1)	1-16% α-بينين (XXIX*)، 0.2-19 % سابينين (XXV*)، 9-30 % β- كريوفيلين (XLIX*)، 0-20 % Δ3 - كارين (XXXII*)، 16-24 % ليمونين (IX*)، 5-14 % β-بنين (XXX*).
فانيليا (2)	(1.3-3.8%مادة جافة) فانيللين، (R) (+)- مفروق -α-أيونون، p- هيدروكسي بنـــزيل ميثيل ايثر (XVII)
فليفلة افرنجية (3)	50-80% أوجينول (I)، 4-7% β- كريوفيلين (XLIX*)، 3-28% ميثيل أوجينول، 1،8-سينيول (XXIII*)، α-فيللاندرين (XI*)
ورق الغار (4)	50-70%، 1,8-سينيول (XXIII*)، α-بينين (XXIX*)، β-بنين (XXX*)، α-فيللاندرين (XI*)، لينانول (IV*).
العرعر(6)	36% α-بينين (XXIX*)، 13% ميرسين (I*)، β-بنين (XXX*)، Δ3 -كارين (XXXII*)
يانسون (7)	80-95% (E) - أنيثول (V)
كراوية (8)	55% (S) (+) -كارفون (XXI*)، 44% ليمونين (IX*)
كزبرة (9)	(S) (+) و (R) (-)لينانول (IV*)، أسيتات ليناليل، سيترات d و 2- ألكينالات C10-C14
شمار "شمار" (ثمار، 10)	20-40% (S) (+)كارفون (XXI*)، 30-50% (R) (+)ليمونين (IX*)
شبت "شمار" (ثمار، 10)	70% (S) (+)فيللاندرين (XI*)، 17% (3R,4S,8S) (+) -ايبوكسي -p- منث-1 -اين (XVIII)، ميريستسين (VII) ، (R) ليمونين.
حلبة (11)	لينانول، 3-ايزوبوتيل-2-ميثوكسي بيرازين، 2-ميثوكسي-3- ايزو بروبيل بيرازين، 3-هيدروكسي 4،5-ثنائي ميثيل 2(H5)-فورانون (HD2F)
جوزة الطيب (13)	27% α-بينين (XXIX*)، 21% β-بنين (XXX*)،15% سابينين (XXV*)، 9% ليمونين (IX*)، 0.1-3.3% سافرول (VI)، 0.5-14% ميريستسين (VII) و 1.5-4.2% 8,1 -سينيول (XXIII*).
حب الهال (14)	20-40%، 8,1 -سينيول (XXIII*)، 28-34% α- تربينيل أسيتات، 2-14% ليمونين (IX*)، 3-5% سابينين(XXV*)
قرنفل (15)	73-85% أوجينول (I) ، 7-12% β- كاريوفيللين (XLIX*) ، 1.5-11% أسيتات الأوجينول
زعفران (16)	47% سافرانال (XIV) ، 2 14% ، 6،6 - ثلاثي ميثيل -4- هيدروكسي -1- حلقي هيكسن-1-فورم ألدهيد(XXIII)
زنجبيل (18)	30% (-) زينغبرين (XLII*)، 10-15% β-بيس أبولين (XLI*)، 15-20% (-) سيسكيويفيلاندرين (XLIII*)، (+) آركور كومارين (XIV)، سيترال c، أسيتات سيترونيليل
كركم (19)	30% تورميرون (XVIa)، 25% آر- تورميرون (XVIb)، 25% زينجيبرين (XLII*)
قرفة (20)	50-80% سينامألدهيد (VIII)، 10% أوجينول(I)، 0-11% سافرول (VI)، 10-15% لينالول (IV*)، كافور (XXXIII*)
بقدونس (23)	p-مينثا- 1،3، 8-ترين (X)، ميريستيسين (VII)، 2-ثانوي-بوتيل -3- ميثوكسي بيرازين، 2-ايزو بروبيل -3ميثوكسي بيرازين، (Z) -6- ديسينال، (E,E) 2، 4 -ديكادايناl، ميرسين(I*).
مردقوش (26)	3-18% مقرون -سابينين هيدرات (XXVII*)، 1-7% مفروق- سابينين هيدرات، 16-36% 1-تربنين-4- أول.
حبق الشيوخ (27)	60% كارفاكرول (II) و ثيمول (III)
إكليل الجبل (28)	8,1 -سينيول (XXIII*)، كافور (XXXIII*)، β-بنين (XXX*)، كامفين (XXXI*)
مريمية (29)	8,1 -سينيول (XXIII*)، كافور (XXXIII*) وثوجون (XXVI*)
زعتر (31)	ثيمول (III)، p - سيمين (XV)، كاريكرول (II)، لينالول (IV*)

[a] باستثناء الفانيللين والغار، تشير القيم الكمية إلى تركيب الزيت العطري.

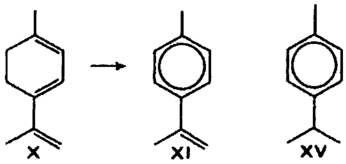
[b] يدل الرقم بين قوسين إلى الجدول 1.22.

[c] تشير الأرقام الرومانية ذات النجمة إلى البنية الكيميائية للتربينات الموجودة في الجدول 5.33 أما تلك الأرقام الخلو من النجمة فتشير إلى البنية الكيميائية المبينة في الفصل 22

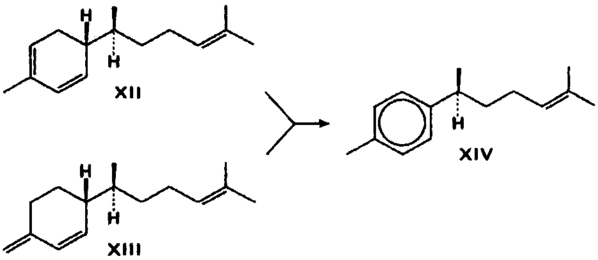
[d] مزيج من النيرال والجيرانيال (انظر الملاحظة (b) في هامش الجدول 5.33).

وقد اكتشف تشكل (+)-آر-كركيومين من الطليعة المذكورة أعلاه أثناء تخزين زيت الزنجبيل. ومن مركبات الهدروكربون العطرية الأخرى التـــي توجد بكميات لا يستهان بها في الزيوت العطرية لبعض أنواع التوابل (الجدول 3.22) *P*-سايمين (XV، المعادلة 3.22).

تعد التراكيز المعطاة في الجدول 3.22 قيماً اسْتدلالية تخضع للكثير من التباين بحسب النوع وشروط الزرع.



(3.22)



(4.22)

الجدول 4.22: مواد الرائحة في الفلفل الأسود[a]

الرقم	المركب	عتبة الرائحة (ملغ/كغ)[b]	التركيز (ملغ/كغ)
1	مثيل بروبانول	0.056	1.03
2	2-مثيل بوتانال	0.053	1.99
3	3-مثيل بوتانال	0.032	4.18
4a	(-)-α-بينين	3.4	2070
4b	(+)-α-بينين	2.1	486
5a	(-)-سابينين	50	4470
5b	(+)-سابينين	6.3	285
6a	(-)-β-بينين	2.9	3950
6b	(+)-β-بينين	2.1	298
7	ميرسين	1.9	870
8a	(R)-α-فيلاندرين	1.4	227
8b	(S)-α-فيلاندرين	1.1	1390
9a	(S)-ليمونين	2.8	4000
9b	(R)-ليمونين	1.8	3280
10	1,8-سينيول	0.084	22.4
11	(±)-لينالول	0.069	231
12	حمض البوتاريك	0.10	1.28
13	2-/3-مثيل حمض البوتاريك		4.27

[a] المنشأ الهند.

[b] عتبة الرائحة على النشاء.

2.1.1.22 مواد الرائحة Aroma Substances

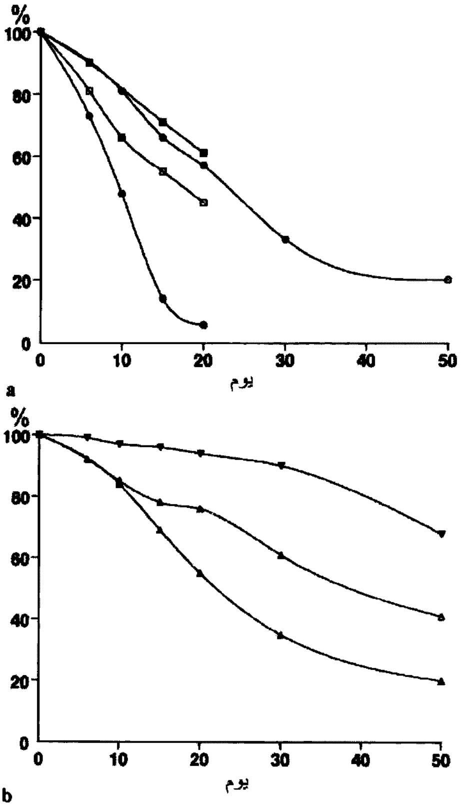
تقابل الرائحة، في بعض التوابل النباتية، مع تلك المكونات الرئيسية للجزء المتطاير، وتشتمل هذه على اليانسون مع (E)-أنيثول، والكراوية مع (S)-كارنون، والقرنفل مع الأوجينول، والقرفة مع السينّام ألدهيد (الجدول 3.22). يعرض في حالة نباتات التوابل التالية مزيداً من المعلومات.

1.2.1.1.22 الفلفل Pepper

يتوفر كلا النوعين من الفلفل الأسود والأبيض تجارياً، ويجنـــى الفلفل الأسود قبل أن ينضج تماماً ثم يجفف. بعد نزع اللب، تعطي بزرة الثمرة الناضجة الفلفل الأبيض، الذي يمتلك رائحة أكثر لطفاً.

يكون الروتوندون، في مجال التركيز 2ملغ/كغ (4.2.3.5) هو المادة (حاملة الرائحة) الرئيسية في الفلفل الأسود والأبيض. ثمة عرض للمزيد من المواد حاملة الرائحة الهامة في الفلفل الأسود في الجدول 4.22.

يحتوي الفلفل الأبيض مواد الرائحة من النمط نفسه، لكن بتراكيز أدنـــى عادة، يجدر القول أن رائحة الفلفل المطحون ليست ثابتة نظراً لفقد مواد الرائحة الهامة، حيث يبين الشكل 1.22 مدى ذلك.



الشكل 1.22: تخزين الفلفل الأسود المطحون في درجة حرارة الغرفة – تغيرات تراكيز مواد الرائحة.
a (•–•) 3-مثيل بوتانال، (o–o) α-بنين، (■–■) ميرسين، (□–□) α-فيلاندرين (b)، (▲–▲) ليمونين، (Δ–Δ) 8,1 سينيول، (▼–▼) لينالول.

يتسبب برائحة العفونة التـــي تلحق بالفلفل الأسود، مزيج من 3,2-ثنائي اثيل، 5,8-مثيل بيرازين و3-آيزوبروبيل 2-ميثوكسي-بيرازين. وتحتوي بعض عينات الفلفل الأبيض نسبة تصل إلى 2.5ملغ/كغ من السكاتول (عتبة الرائحة على النشا:

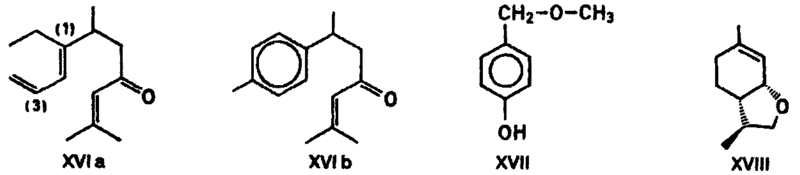
0.23 ميكروغرام/كغ) الذي يسبب مع -3 و-4 مثيل فينول رائحة قذرة تنشأ أثناء التخمير (تدرك الحموض الأمينية، مثلاً التربتوفان ← 3-مثيل أندول)، الذي يُجرى لإزالة اللب. ويتوضح هذا العيب مع ازدياد مدة التخزين ويصبح أكثر وضوحاً بسبب تبخير كثير من مواد الرائحة القوية التـــي كانت تخفيه في الفلفل الأبيض الطازج.

2.2.1.1.22 الفانيليا Vanilla

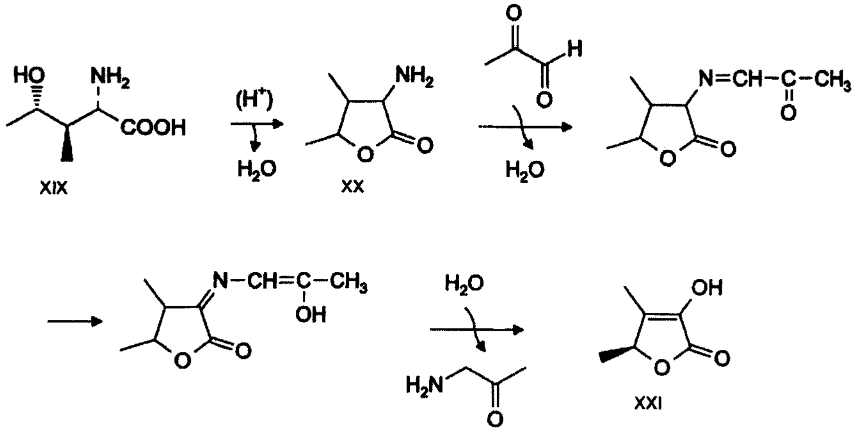
يوجد في المحفظة التـــي تكون ثمار الفانيليا، التـــي تدعى خطأً (فاصولياء) الفانيلا، 170 مركباً متطايراً أمكن التعرف عليها. لكن الحقيقة الواحدة المؤكدة هي أنه عدا عن مادة الرائحة الرئيسية، الفانيلين، التـــي تتحرر من الغلوكوزيد عند تخمر الثمار، مع (R) (+)-مفروق-α-أيونون، وP-هدروكسي بنـــزيل-مثيل اثير (XVII) تسهم في الرائحة، نظراً لأن تركيزه الذي يساوي (115-187 ملغ/كغ) يتجاوز كثيراً عتبة الرائحة (0.1 ملغ/كغ، الماء). يباع في الأسواق مزيج من 99% من السكر و1% من مسحوق الفانيليا باسم سكر الفانيليا، وكذلك مزيج آخر من 98% من السكر مع 2% من الفانيليا يباع باسم سكر الفانيللين.

3.2.1.1.22 الشبت أو الشمار Dill

تظهر AEDA (تحليل مستخلصات مواد الرائحة بالتجفيف) والتحريات الحسية أن (S)-α-فيلاندرين مقترناً مع (3S,3aS,7aR)-3,6,ثنائي مثيل -2,3,3a,4,5,7aهكساهايدروبنـــزو (b) فيوران (XVIII)، إيثر الشبت، المعادلة (5.22) هو المسؤول عن رائحة الشبت. وكلتا المادتين غير مستقرة، ويفقد منهما الجزء الأكبر عند التجفيف (الجدول 5.22).



(5.22)



(6.22)

وأهم مادة للرائحة في ثمار الغار هي (S)-كارفون، التـــي تشبه في رائحتها الكراوية. وكانت قديماً تستخدم بذور الشبت بديلاً من الكراوية.

الجدول 5.22: تغيرات مواد الرائحة في تجفيف أوراق الشبت

	الطازجة	المجففة في الهواء		المجفدة	
		25°م/4ساعة	50°م/4ساعة	-25°م/59ساعة	-25°م/65ساعة
الماء (وزن/وزن%)	90	11	12	16	2
المركبات الطيارة[a]	326	49	37	188	83
		المركبات الطيارة[a]			
α-بنين	5.8	1.2	1.4	3.1	0.6
α-فيللاندرين	198.1	13.3	8.1	41.6	14.9
ليمونين	10.0	0.7	0.4	2.0	0.7
β-فيللاندرين	27.5	2.2	1.1	6.5	1.8
P-سيامين	5.5	1.1	0.4	4.0	0.1
9,3-ايبوكسي-P-مينت-1-اين[b]	39.8	0.5	آثار	8.9	1.4
ميرستيسين	4.4	0.6	0.3	4.3	1.5
نيوفيتادين	1.0	6.3	2.6	38.2	26.0

[a] القيم بالملغ/100 من الوزن الجاف

[b] مواد الرائحة التـــي تحدد الجودة

4.2.1.1.22 الحلبة Fenugreek

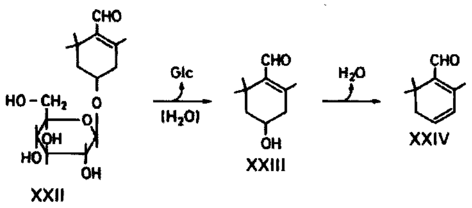
لعل من أهم مواد التتبيل الناشرة للرائحة (5.3.7.12) هو 3-هدروكسي 5,4-ثنائي مثيل-2(H5)-فيورانون (XXI, HD2F في المعادلة 6.22) الذي يكون نحو 95% بالشكل S. وهذه المادة هي أيضاً مادة الرائحة المميزة في الحلبة، وبالمقابل فإن البذور أو مستخلصها هي مادة البدء في إنتاج التوابل. ومواد الرائحة الأخرى هي 3-أمينو-5,4-ثنائي مثيل-4,3-ثنائي هدرو-2(H5)-فيورانون (XX في المعادلة 6.22) و1أوكتين-3-أون واللينولول والأوجينول.

يتباين تركيز HD2F في الحلبة بين 3 و12 ملغ/كغ، إلا أن مادة الرائحة هذه لا توجد في أنواع الحلبة (*Trigonella*) الأخرى.

عندما يسخن مستخلص الحلبة (100°م، 60 دقيقة) عند pH 2.4، يزداد تركيز HD2F عشرة أضعاف. إذ يتحلق في هذه الشروط المركب الطليعة (4S,3R,2S)-4-هدروكسي-L-إيزولوسين (XIX في المعادلة 6.22) إلى الأمين XX، الذي ما يلبث أن ينقلب إلى HD2F عبر تفاعل (ستريكر)، مثلاً مع مثيل غليوكسال.

5.2.1.1.22 الزعفران Saffron

في تحليل مستخلص مواد الرائحة بالتخفيف (الفقرة 2.2.5) أعطت مادة لها رائحة شبيهة برائحة الزعفران ورائحة القش، التـــي يمكن أن تكون 2-هدروكسي-6,4,4-ثلاثي-مثيل-5,2-سايكلوهيكسادمين-1-أون، أعطت العامل FD الأعلى. وقد جرى تتبع هذا بألدهيد التربين سافرانال ومادة أخرى، مجهولة لكلتيهما رائحة الزعفران. يمكن أن يكون تحضير الزفرانال (XXIV) من المادة المرة بيكروكروسين (XXII) بالحلمهة وحذف الماء (المعادلة 6.22).



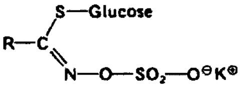
(7.22)

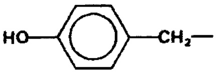
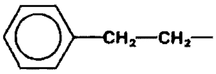
6.2.1.1.22 الخردل وفجل الخيل Mustard, Horseradish

يحتوي كل من الخردل والفجل الغلوكوزينولات (الجدول 6.22) التـــي تتعرض، بعد تحطيم الخلية، إلى فعل إنزيم الثيوغلوكوزيداز (الفقرة 5.6.2.1.17)، معطية الآيزوثيوسيانات (زيت الخردل). ويستحصل على آيزوسيانات الألليل من الغلوكوزيد: السينغرين، وهي مادة مسؤولة عن المذاق والرائحة الحادة الواخزة لكلا النوعين من التوابل. وتتصف آيزوسيانات P-هيدروكسي بنـــزيل التـــي تحضر من السينالبين بأنها متطايرة بقدر محدود وتسهم إلى حد كبير بنكهة الخردل اللاذعة والحادة.

كذلك تتأثر رائحة الفجل بآيزو-ثيوسيانات المثيل والاثيل والآيزوبربيل و4-البنتيل التـــي لا توجد على أية حال، إلا بمقادير ضئيلة، بالمقارنة مع آيزوثيوسيانات الألليل.

الجدول 6.22: أكثر الغلوكوزينلات أهمية في الخردل والفجل



الاسم	الوجود	R
سينالبين	الخردل	
سينرجين	الخردل والفجل	$H_2C{=}CH{-}CH_2{-}$
غلوكون أستورتين	الفجل	

7.2.1.1.22 الزنجبيل Ginger

يمتلك جذور الزنجبيل الطازج رائحة دهنية فجة زهرية كافورية. وفي الفصل الأولي للمستخلص بطريقة كروماتوغرافيا العمود، تظهر مواد الرائحة المميزة في الجزء المؤكسد من الهدروكربونات. وقد كانت عوامل FD الأعلى في التحليل بالتخفيف هي التـــي حصلت مع الجيرانيول واللينالول والجرانيال واسيتات السيترونيلليل والبورينول و1,8سينيول والنيرال.

الجدول 7.22: تراكيز مواد الرائحة في الحبق الطازج والجاف

المركب	التركيز[a] الطازج	المجفف	المجفف في 60°م
(Z)-3-هكسانال	124	0.5	<0.01
1-8-سينيول	640	112	610
4-مركابتو-4-مثيل بنتان -2-أون	0.10	0.006	<0.01
لينالول	602	33	1210
4-ألليل-2,1-ثنائي ميثوكسي بنـــزين	4950	1600	9540
أوجينول	890	214	391
7a,5,4,3a-تتراهدرو -6,3-ثنائي مثيل بنـــزوفيوران-2(3)-أون (لاكتون النبيذ)[b]	0.034	0.015	n.a
سينامات المثيل	25	n.a	n.a
استراجول	12	n.a	n.a
α-بينيول	18	14.2	11.9
ديكانال	0.39	n.a	n.a

[a] بالملغ/كغ من الصلب. [b] الفقرة (5.2.5). n.a: لم تحلل.

8.2.1.1.22 الحبق (الريحان) Basil

تتميز رائحة الحبق بأنها مزيج من رائحة طازجة فجة، زهرية قرنفلية شبيهة بالفلفل/التوابل. تنتج المواد في الجدول 7.22 الرائحة، وقد أمكن إعادة توليد الرائحة بالمحاكاة الناجحة. وقد أظهرت تجارب الحذف أن الأوجينول و(z)-3-هكسانال، وα-بينين و4-مركابتو -4-مثيل-بنتان-2-أون واللينالول و1.8سينيول تقدم الإسهامات الأكبر في الرائحة.

يؤدي التجفيف إلى تخريب الرائحة بقدر لا يستهان به، مع بقاء الفرصة سانحة للكشف عن كل من (z)هكسانال و4-ميركابتو-4-مثيل بنتان-2-أول في الحبق المجفف (الجدول 7.22) وبقاء مسحة الرائحة الفجة/الطازجة ماثلة. تختفي مسحة الرائحة هذه في العينة المجففة في الهواء، ويسبب ازدياد اللينالول (الجدول 7.22)، ربما نتيجة الحلمهة الأنزيمية للغلوكوزيدات المقابل، تتنامى الرائحة الزهرية إلى غير المرغوب به. كذلك تتناقص شدة مسحة الرائحة الشبيهة بالفلفل/التوابل هذه بدرجة كبيرة مع التجفيف.

الجدول 8.22: تراكيز أهم المواد حاملة الرائحة الكامنة في البقدونس الطازج والجاف[a]

المركب	التركيز[b]		
	الطازج		المجفف[c]
	صنف (I) [d]	صنف (II)[d]	صنف (II)[e]
ميثانثيول	1.2	0.972	0.067
ميرسين	83.6	133.8	135
2-ميثوكسي-3-آيزوبروبيل بيرازين	0.007	0.01	n.a
2-سيك-بوتيل-3-ميتوكسي بيرازين	0.036	0.056	0.085
ميرستيسين	269	991	2770
1-أوكتين-3-أون	0.014	0.047	0.010
p-ميثا-8,3,1-ترين	1829	313	1026
(z)-3-هكسينال	0.93	1.378	0.139
(z)-3-هكسينيل استيات	0.763	0.328	n.a
(z)-5,1-أوكتادين-3-أون	0.005	0.005	<0.001
(E,E)-4,2-ديكادينال	4.9	4.7	0.27
(Z)-6-ديسينال	27.4	16.5	2.75
لينالول	3.2	1.6	0.42
P-فيللاندرين	949	1026	200
2-مثيل بوتانال	n.a	n.a	2.0
3-مثيل بوتانال	n.a	n.a	1.3
مثيل بروبانال	n.a	n.a	2.5
ثنائي مثيل سلفيد	n.a	n.a	22.5
ميثونال	n.a	n.a	0.065
أسيت ألدهيد	n.a	n.a	8.0
بروبانال	n.a	n.a	19.0
3-مثيل-4,2-نونان ديون	n.a	n.a	0.029

[a] لم تعط إلا قيم مواد الرائحة التـــي أظهرت عوامل FD عالية في تحاليل التخفيف.
[b] بالملغ/كغ على أساس المادة الصلبة.
[c] تجفف في 70م° (80-120 دقيقة)، ثم تخزن مدة 3 أشهر في 20-م° في جو من الآزوت.
[d] الصنف I قصّ هامبورغر، الزرعي II (موزكراوس).
[e] نوعا الصنف II الطازج والمجفف من مصدرين مختلفين.

9.2.1.1.22 البقدونس Parsley

يشتمل الجدول 8.22 على أهم مواد الرائحة في وريقات البقدونس. ودلت التجارب الحسية أن P-منثا -8,3,1- ترين (X في المعادلة 3.22) والميريسين يسهمان في الرائحة المميزة لهذه النبتة. أما المركبان Z-6-ديسينال و(Z)-3-هكسينال فهما مسؤولان عن المسحة الخضراء في البقدونس. وإن ميريستسين و2-ثانوي-بوتيل-3-ميتوكسي بيرازين و(E,E)-4,2-ديكادينال وميثان ثيول وβ-فيللاندرين هي أيضاً تبدي قيم رائحة عالية. يختلف نوعا البقدونس، عند المقارنة، إلى درجة كبيرة (الجدول 8.22) في تراكيز بعض مواد الرائحة. مثلاً يحتوي النوع (I) من P-منثا-8,3,1-ترين ما يزيد ستة أضعاف ما يحتويه النوع الآخر.

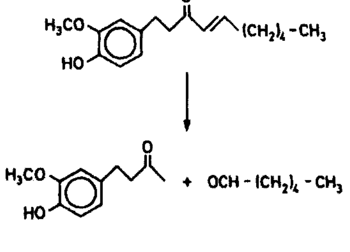
يؤدي تجفيف البقدونس في الهواء إلى تناقص كبير في (Z)-3-هكسانال و(Z)-6-ديسينال (الجدول 8.22) مما يتسبب في تخفيض المسحة الفجة. أضف إلى ذلك، يظهر خلل الرائحة بشكل يشبه رائحة الملفوف /الكبريت ورائحة القش نتيجة تشكل ثنائي مثيل سلفيد و3-مثيل -2,4-نونان ديون. وإذا استمر التجفيف في درجات حرارة أعلى، فإن كلاً من مثيل بروبانول و-2 و3- مثيل بوتانال اللذين لا دور لهما في رائحة البقدونس الطازج، يزداد إلى حد تظهر معه رائحتهما التـــي تشبه رائحة الشعير المنقوع.

3.1.1.22 المواد ذات المذاق اللاذع Substances with Pungent Taste

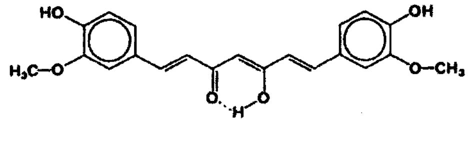
يتسبب بالمذاق الحار الحارق واللاذع لكل من الفليفلة الحمراء والفلفل (الأسود) والزنجبيل المواد غير المتطايرة التـــي تشتمل عليها، والمبينة في الجدول 9.22. يحتوي الفلفل الأسود على نحو 3-8% من بيبرين (XXV) الذي يأتـــي في مقدمة المواد اللاذعة من حيث أهميته. ويتصف الفلفل بأنه حساس للضوء لأنه جملة بيبرين من الدين مقرون-مقرون تتصاوغ عند التعرض للضوء، إلى جملة الدين مقرون-مفروق للمركب عديم الطعم تقريباً هو ايزوشافيسين.

وفي معالجة الزنجبيل وتخزينه يفقد الجنجرول ماء معطياً شوغول مما يزيد في لذع النكهة (الجدول 9.22). ويمكن كذلك أن يحدث تشطر رتروألدول للشوغول مع تشكيل الزنغرون الحلو المذاق والهكسانال (المعادلة 7.22). ويسبب الهكسانال، فوق مستوى تركيز معين، عيب رائحة في الراتينات الزيتية للزنجبيل.

يعتمد تركيز أشباه الكابساسين XXX و XXXI و XXXII (الجدول 9.22) في الفليفلة الحمراء وغيرها من نباتات الفلفل المتنوعة، على النوعية وشروط الزرع والتجفيف والتخزين. وهو يتباين بين 0.01 إلى 1.2%، وتعد هذه المركبات أقوى مكونات التوابل لذعاً. وتكون هذه المركبات في حد تركيزها الأعلى في أنواع الفليفلة الحارة والتوباسكو، وفي حدها الأدنـــى في الأنواع الحلوة.



(8.22)

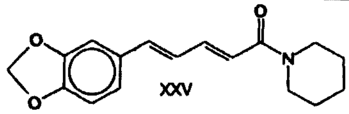
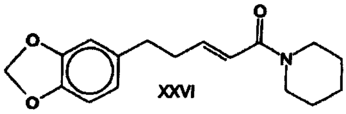
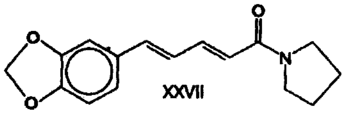
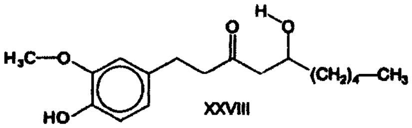
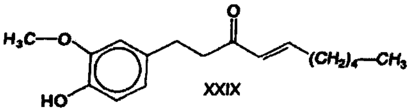
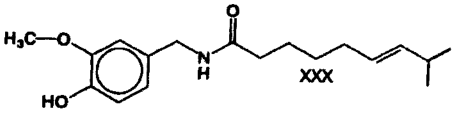
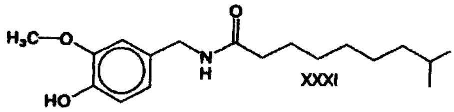
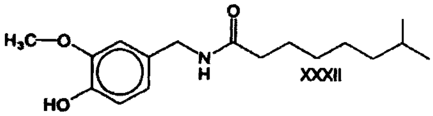


(9.22)

أظهرت دراسات العلاقة بين البنية/التأثير أن شدة اللذع لا تتغير عندما يستبدل 8-مثيل-ترانس-6-حمض النونينويك في

الفليفلة بحمض النونانويك. إلا أن شدة اللذع تتناقص عند إدخال حموض دسمة أقصر، مثلاً 8:0 (75%) أو 7:0 (25%) أو 6:0 (5%) أو أطول، مثلاً 10:0 (50%) أو 11:0 (25%).

الجدول 9.22: المركبات الموجودة في التوابل التـــي تسبب إحساساً حاراً لاذعاً

الاسم	البنية	الوجود[a]	اللذع النسبي[b]
باي بيرين[c]	 XXV	فلفل (1)	1.0
بيبرانين	 XXVI	فلفل (1)	0.5
بيبرالين	 XXVII	فلفل (1)	1-0 [d]
جنجرول	 XXVIII	زنجبيل (17)	0.8
شوغول	 XXIX	زنجبيل (17)	1.6
كابسيسين	 XXX	الفليفلة الحمراء (7;4)	150-300 [d]
دي هدروكابسين	 XXXI	الفليفلة الحمراء (7;4)	مثل كابسيسين
نوردي هايدروكيسين	 XXXII	الفليفلة الحمراء (7;4)	%75 كابسيسين

[a] تشير الأرقام بين قوسين إلى الجدول 1.22.

[b] المرجع: لذع البيرين = 1.

[c] المركب مقرون، مفروق المقابل يفتقر إلى المذاق اللاذع.

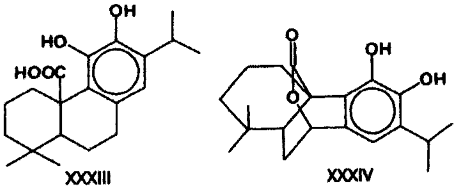
[d] ليس ثمة فرق كبير بين القيم المنشورة والقيم المعطاة هنا.

4.1.1.22 الأصبغة Pigments

تستخدم كل من البابريكا (الفليفلة الحمراء) وأصبغة الكركم في ملونات الأطعمة. أما أصبغة البابريكا فهي أشباه كاروتين، المركب الرئيسي فيها هو كابسانثين (الفقرة 2.1.4.8.3 والشكل 3.47). أما المركب الرئيسي في الكركم فهو الكوركيومن (الصيغة 8.22)، وهو نبات استوائي من عائلة الزنجبيل.

5.1.1.22 مضادات التأكسد Antioxidants

تتصف مستخلصات عدة أنواع من التوابل، لاسيما المريمية وإكليل الجبل، بأنها قادرة على منع التأكسد التلقائي لثلاثي اسيل غليسرول غير المشبعة ومن أهم مضادات التأكسد وأكثرها فعالية التـــي تعرف عليها بين مكونات النوعين من التوابل ثنائي فينولات وثنائي تربين الحلقية، وحمض الكارنوزوليك (XXXIII في الصيغة 9.22) والكارنوسول (XXXIV).



(10.22)

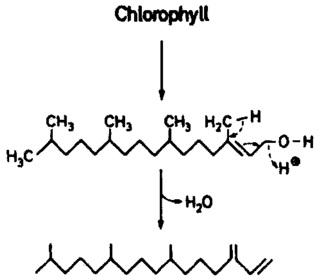
وربما تكون الفعالية المضادة للتأكسد العالية التـــي يتمتع بها هذان المركبان أساسها حقيقة أنهما O-ثنائي فينولات (1.2.3.7.3).

2.1.22 المنتجات Products

1.2.1.22 مساحيق التوابل Spice Powders

تسوق التوابل بشكل غير مطحون أو على شكل مساحيق خشنة أو ناعمة. تتحسن النكهة عند سحق التوابل باستخدام مطحنة قرّية (تعمل في البرودة). يصبح عمر تخزين التوابل بعد الطحن محدوداً. وشروط التخزين المرغوب بها هي بمعزل عن الهواء وفي رطوبة نسبية أقل من 60% ودرجة حرارة أدنـــى من 20°م.

تفقد التوابل المسحوقة سريعاً عطريتها وتمتص الروائح من مصادر أخرى. تجفف أوراق وأعشاب التوابل قبل طحنها. ويعتمد فقد مواد الرائحة على نوع التابل وعلى شروط التجفيف (انظر مثلاً 3.2.1.1.22 و8.2.1.1.22 و9.2.1.1.22). وبالمقارنة مع التجفيف في الهواء في درجة حرارة مرتفعة، لا يحدث أي تغير في الرائحة يتسبب به تفاعل (*ميّار*) عند التجفيد (التجفيف بالتجميد). إلا أن التجفيف اللطيف يؤدي إلى ازدياد حلمهة الكلوروفيلات (اليخضورات) وإلى نزع الماء من الفايتول المتحرر إلى الفايتادين، مثلاً، إلى نيوفايتادين (15.11.7 ثلاثي مثيل-3-مثيلين-هكساديسين):



(11.22)

وتلوث مساحيق التوابل بالجراثيم عادة، عالٍ، لذلك قد يؤدي إضافة مساحيق التوابل إلى الطعام إلى تسريع فساد الطعام بالجراثيم.

2.2.1.22 مستخلصات التوابل وركازاتها (الراتينات الزيتية) Spice Extracts or Concentrates (Oleoresins)

يتنامى استخدام مستخلصات التوابل في الأطعمة المحضرة على المستوى الصناعي، لسهولة تناولها مقارنة مع مساحيق

التوابل، وهي خالية من الجراثيم. تضم الفقرة 2.1.5.5 ملخصاً عن إنتاج تلك المستخلصات. تعتمد جودة نكهة المستخلصات على المذيب المستخدم وكذلك على المادة الخام.

3.2.1.22 التوابل المخلوطة Blended Spices

يعرض في الأسواق بعض التوابل الممزوجة خصيصاً لبعض محضرات الغذاء، (كمحشيات الكبد) /نقانق/ التـــي يكثر فيها استعمال مزيج التوابل المكون من المردقوش الحلو وقشرة جوزة الطيب وحب الهال وجوزة الطيب والزنجبيل والفلفل وقليل من القرفة.

وتتكون البهارات الممزوجة التـــي تستعمل مع المحشيات المدخنة (القباوات) ذات النكهة من الكزبرة والزنجبيل وقرون الخردل والفليفلة والفلفل. وفي صنع الخبز يشيع استخدام التوابل المؤلفة من اليانسون والشمرة والكراوية. ويضاف إلى خبز الزنجبيل توابل ممزوجة مؤلفة من اليانسون والقرنفل والكربرة وحب الهال والفليفلة الافرنجية والقرفة.

4.2.1.22 تحضير التوابل Spice Preparations

تحضر التوابل بإضافتها أو مزائج منها إلى المواد الأخرى مثل الملح والسكر والغلوتامات وخلاصة الخميرة ودقيق النشاء.

1.4.2.1.22 بهارات الكاري Curry Powder

يحتوي مزيج بهارات الكاري الكركم مكوناً رئيسياً والفليفلة والفلفل الحار والزنجبيل وحب الهال والكزبرة والقرنفل والفليفلة الافرنجية والقرفة ممزوجة سوية مع نحو 10% طحين بقوليات والنشا والغلوكوز وأقل من 5% من الملح.

2.4.2.1.22 معجون الخردل Mustard Paste

هو معجون بلون أصفر داكن يستخدم مادة لاذعة لتتبيل الأطعمة. يتكون من حبوب الخردل المطحونة والمنـــزوعة الدهن (عادة)، تعجن بالماء والخل والملح والزيت مع توابل أخرى (فلفل وقرنفل وكزبرة وكركم وزنجبيل وفليفلة... الخ) ثم يكرر طحنها أو يعاد تنعيمها.

يتحرر أثناء المعالجة، التـــي تدوم 1-4 ساعة، في درجة حرارة لا تتجاوز 60°م زيت الخردل من الغلوكوزيد، كما أوجز في 6.2.1.1.22. يحضر الخردل "القوي جداً" من بذور الخردل الأسود المقشور، بينما يحضر الخردل المتوسط الحرارة أو الخردل الحار من البذور بقشرها باستخدام نسب متفاوتة من الخردل الأبيض والأسود معاً.

3.4.2.1.22 السامبال Sambal

هو مستحضر توابل آسيوي لتتبيل وجبات الأرز. وأساسه هو السامبال المكون أساساً من الفلفل الحار المسحوق أو المنعم المحفوظ بالملح.

2.22 الملح (ملح الطهي) Salt (Cooking Salt)

يحتل الملح العادي مكانة خاصة بين التوابل، وهو يستخدم بمقادير تزيد على كل التوابل الأخرى لتعزيز نكهة الطعام ومذاقه. كذلك تحفظ بعض أنواع الأطعمة بالتمليح بإضافة كميات زائدة من NaCl (1.3.0).

يحتاج البشر إلى سوية معينة من مدخول أيونات الصوديوم والكلوريد للحفاظ على تركيزها الحيوي في المصل والسوائل خارج الخلايا. تبلغ الحاجة اليومية من NaCl مقدار 5 غ، وتعد الزيادة المفرطة على ذلك ضارة بالصحة.

يحرض المذاق بالملوحة بالأيونات، حيث الأنيون والكاتيون أكثر انخراطاً هنا بالمقارنة مع الطعم الحمضي (10.8) ويقتصر التذوق بالملوحة الخالصة على كلوريد الصوديوم NaCl. أما أشد المركبات الكيميائية قربـــى منه، KCl، فله عقبول طعم حامض/مر.

1.2.22 التركيب Composition

يتألف الملح العادي (المستخدم في المطبخ أو في الطهو) بالكامل تقريباً من NaCl أما الشوائب فهي الرطوبة (حتـــى 3%) والأملاح الأخرى التـــي لا تزيد على 2.5% من كلوريد المغنـــزيوم وكلوريد الكلسيوم، وسلفات كل من المغنـــزيوم والكالسيوم والصوديوم)، كذلك يحتوي الملح العناصر النـــزرة.

2.2.22 وجوده Occurrence

يوجد الملح في ماء البحر (2.7-3.7%) وفي البحار المغلقة باليابسة (7.9% في البحر الميت، و15.1% في البحيرة المالحة الكبيرة في يوتاه) كذلك في الينابيع المالحة (ليونبرغ ريشنهال)، وفوق ذلك كله في مسطحات من الملح تشكلت خلال العهود الجيولوجية المختلفة، مثلاً ترسبات الملح في زيشتاين في أوربا.

3.2.22 إنتاجه Production

يكاد يقتصر استحصال الملح في ألمانيا على مناجم الملح الصخري حيث ينتخب الملح ويطحن وينعم. كذلك تعد الينابيع المالحة من مصادر الملح الهامة. ويستحصل على محلول الماء الملحي إما من الينابيع الجوفية بحفر الآبار اللازمة أو بإذابة الملح من ترسباته بالماء الطازج. وتشتمل عملية التنقية على نزع المغنـــزيوم أولاً بتحويله إلى هدروكسيد بمحلول الكلس ثم يزال الكلسيوم بعدئذٍ بشكل كربونات الكلسيوم بعد المعاملة بالصودا. يعامل محلول الملح الجبسي بسلفات الصوديوم المحتوي محلول الأم من عملية التبخير. يحدث التبلور بالتبخير في الجمل المتعددة المراحل في 50-150°م. يُنَبّذُ الملح ويجفف، ويطلق على الملح المحضر بهذه الطريقة اسم غريب بعض الشيء، هو الملح (المغلي).

وفي البلدان الحارة يبخر ماء البحر في أحواض ضحلة مسطحة بتأثير الشمس والحرارة والرياح إلى أن يتبلور الملح (الملح الشمسي).

تؤدي إضافة كربونات الكلسيوم أو المغنـــزيوم أو سيليكات الكلسيوم أو حمض السيليسيك بنسبة 0.25-2.0%، إلى تحسين خاصية الجريان. وتمنع إضافة حديد سيانيد البوتاسيوم بنسبة 20ppm تشكل الكتل في الملح. وتعدل هذه المادة عملية تبلور NaCl أثناء تبخر ماء الينابيع المالحة. ينـــى الملح بوجود حديد سيانيد البوتاسيوم فروعاً تنقص حجمه بنسبة كبيرة وتقلل من كثافته وميله للتكتل.

كان الإنتاج العالمي للملح في 1975 نحو $10^6 \times 162.2$ طن ثم ارتفع إلى $10^6 \times 240$ في 2006. لم تتجاوز نسبة الملح المستهلك في ألمانيا في العام 1974 الـــ 5% واستخدم الباقي، 95%، في الصناعة أو التجارة (مواد خام، ملح يستخدم في توليد راتينات المبادلات الأيونية، الخ).

4.2.22 الملح الخاص Special Salt

ينتج الملح الميودد (المضاف إليه اليود) ويستعمل كتدبير وقائي ضد (الدُراق)/: قصور الغدة الدرقية (3.9.2.1.17)، يحتوي هذا النوع من الملح 5ملغ/كغ من يوديد الصوديوم أو يوديد البوتاسيوم أو يوديد الكلسيوم.

تستخدم أملاح النتريت في التحليل وفي (قديد) اللحم (4.2.6.17) وهي تتألف من الملح المعروف مع نتريت الصوديوم بنسبة (0.4-0.5%) بإضافة نترات البوتاسيوم أو بدونها.

5.2.22 بدائل الملح Salt Substitutes

تدفع بعض الأمراض التـــي تصيب الإنسان بصاحبها إلى تحاشي المدخول العالي من أيونات الصوديوم، ومن هنا برزت محاولات التخلي عن استخدام الملح كمنكه في الأطعمة، بدون حرمان الطعام من الطعم المالح بالكامل. ويتعلق هذا النوع من الأغذية المنخفضة الملح في الواقع، بالمستوى المنخفض من الصوديوم، لذلك فهو ملح منخفض الصوديوم إن صح التعبير.

يضم الجدول 10.22 قائمة بالمركبات المستخدمة بدائل للملح، وتسوق هذه المزائج تحت اسم (أملاح الحمية) أما هدروكلوريدات الببتيدات ذات المذاق المالح فقد نوقشت في الفقرة 3.3.1.

3.22 الخل Vinegar

كان الخل معروفاً في الحضارات الشرقية القديمة، واستخدمه آنذاك الفقراء شراباً، ثم أصبح علاجاً عند اليونانيين والرومان القدماء. ويعد الخل أحد المواد المنكهة الأكثر أهمية التـــي استخدمت لتعزيز الطعم الحمضي للطعام (5.12.8).

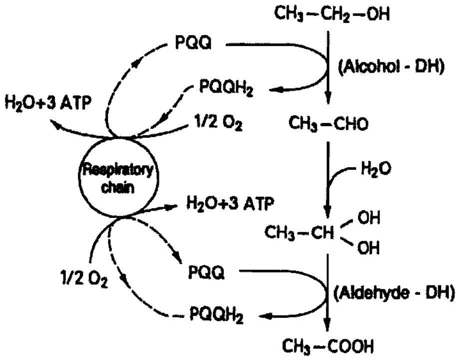
الجدول 10.22: بدائل الملح العادي

أملاح البوتاسيوم والكلسيوم والمغنـــزيوم لحمض الأديبيك والسكسينك والغلوتاميك والكربونيك واللاكتيك والهدروكلوريك والطرطريك والسيتديك، فسفات أحادية البوتاسيوم، حمض الأديبيك والغلوتاميك وسلفات البوتاسيوم، أملاح الكولين لحمض الخل والكاربونيك واللاكتيك وهدروكلوريك والطرطريك والسيتريك.
ملح البوتاسيوم لحمض الغوانيلك والاينوزينك.

1.3.22 إنتاج الخل Production

ينتج الخل ميكروبيولوجياً من الايثانول، أو بتخفيف حمض الخل.

$$CH_3CH_2OH + O_2 \rightarrow CH_3COOH + H_2O + 494 \text{ كيلو جول} \qquad (12.22)$$



الشكل 2.22: أكسدة الإيثانول إلى حمض الخل بالخلالة (بحسب *Rehm* ,1980).

1.1.3.22 الإنتاج بالطريقة المكروبيولوجية Microbiological Production

تستنبت أنواع الخلالة في محاليل الايثانول المائي أو بقدر أقل، في النبيذ، أو عصير التفاح المخمر أو هريس المالت أو المصالة المخمرة. كما هو مبين في الشكل 2.22 ينـــزع الهدروجين من الايثانول، بالتدريج، وصولاً إلى حمض الخل، يتأكسد الشكل المختزل الناتج من الركازة التشاركية: الميثوكزاتين ($PQQH_2$) عبر السلسلة التنفسية. يتحرر جزء من الطاقة المتشكلة بالأكسدة

على شكل حرارة ينبغي إزالته بالتبريد أثناء عملية التخمر. وإذا لم يكن ثمة تموين كاف بالأكسجين، فإن المكروبات تقوم بتفاعل تفاوت مع الأسيت ألدهيد، المركب المتوسط (الشكل 2.22) في مسار التفاعل اللاهوائي هذا:

$$2CH_3CHO \rightarrow CH_3COOH + CH_3CH_2OH \quad (13.22)$$

ينجز تخمير الايثانول على شكل تخمير سطحي، ويزداد إنجازه بشكل عملية أكسدة مغمورة: ففي التخمر السطحي تستنبت الجراثيم على حوامل بأشكال صفيحية اسفنجية مسامية (عادة من نشارة خشب الزان) حيث يسيل المحلول الكحولي من أعلى لأسفل فوق سطح الحوامل مع توفير فائض من الهواء من الأسفل. يوقف التخمر عند بلوغ نسبة 0.3% حجماً من الكحول المتبقي لتحاشي الأكسدة الجائرة، أي أكسدة حمض الخل إلى CO_2 والماء.

2.1.3.22 التخليق الكيميائي Chemical Synthesis

يخلّق حمض الخل عادة بالأكسدة الحفزية للأسيت ألدهيد:

$$CH_3CHO + \tfrac{1}{2}O_2 \xrightarrow{cat} CH_3COOH \quad (14.22)$$

يحضر الأسيت ألدهيد بالهدرجة الحفزية للأستيلين أو بنـــزع الهدروجين المحفوز من الايثانول. ويتشكل كل من حمض الفورميك والفورم ألدهيد كمنتوجين جانبيين في تخليق حمض الخل، ويزالان بالتقطير. يخفف حمض الخل النقي كيميائياً بالماء إلى 60-80% حجماً للحصول على روح الخل. يتصف روح الخل بأنه سائل أكّال شديد ويباع مع الحذر الشديد. يخفف روح الخل بالماء لتحضير الخل المستخدم في الأطعمة.

2.3.22 التركيب Composition

يحتوي الخل 5-15.5 غراماً من حمض الخل في كل 100 غ منه. ويمكن الكشف عن إشابة الخل المخمر بحمض الخل التخليقي بتعيين نسبة النظيرين C^{13}/C^{12} بوساطة مطياف الكتلة (3.4.18). يحتوي الخل المخمر النظير C^{13} بنسبة تزيد 5% عليها في الحمض المحضر من البتروكيميائيات.

ويمكن تمييز الخل المخمر من الخل التخليقي بتحليل المركبات المرافقة. ويمكن بهذه الطريقة تمييز أنواع الخل المخمر الواحد عن الآخر، بحسب منشئها، مثلاً: الخل الروحي (مخمر من الايثانول المائي) أو من النبيذ أو التفاح، أو المالت أو المصالة. يحتوي الخل المخمّر منتجات استقلابية لسلالات الخلالة، مثلاً الحموض الأمينية، 3,2 بوتيلين غليكول وأستيل مثيل كاربينول، بالإضافة إلى مواد مشتقة من المواد الخام التـــي استخدمت في إنتاج الخل.

4.22 المراجع

Blank, I. Lin, J., Devaud, S., Fumeaux, R., Fay, L. B.: The principal flavor components of fenugreek (*Trigonella foenum-graecum L.*) ACS Symposium Ser. *660*, 12 (1996)

Boelens, M.H., Richard, H.M.J.: Spieces and condiments I and II. In: Volatile compounds in foods and beverages (Ed.: Maarse, H.), Marcel Dekker, Inc.: New York. 1991

Chadwallader, K.R., Baek, H.H., Cai, M.: Characterization of saffron flavor by aroma extract dilution analysis. ACS Symposium Ser. *660*, 66 (1996)

Ebner, H., Follmann, H.: Acetic acid. In: Biotechnology (Eds.: Rehm, H.-J., Reed, G.), Vol. 3, p. 387, Verlag Chemie: Weinheim. 1983

Gerhardt, U.: Gewürze in der Lebensmittelindustrie. Eigenschaften, Technologien, Verwendung. B. Behr's Verlag: Hamburg. 1990

Gottschalk, G.: Bacterial Metabolism. 2nd edn., Springer-Verlag: Heidelberg. 1985

Guth, H., Murgoci, A.-M.: Identification of the key odorants of basil (*Ocimum basilicum L.*) – Effect of different drying procedures on the overall flavour. In: Flavour Perception, Aroma Evaluation (Eds. H.-P. Kruse, M. Rothe) Universität Potsdam, 1997, p. 232

Hall, G., Siewek, F., Gerhart, U.: Handbuch Aromen und Gewürze, Behr's Verlag, Hamburg, 1999

Huopalahti, R., Kesälahti, E., Linko, R.: Effect of hot air and freeze drying on the volatile compounds of dill (*Anethum graveolens* L.) herb. J. Agric. Sci. Finland *57*, 133 (1985)

Jagella, T., Grosch, W.: Flavour and off-flavour compounds of black and white pepper. Eur. Food Res. Technol. *209*, 27 (1999)

Maga, J.A.: Capsicum. Crit. Rev. Food Sci. Nutr. *6*, 177 (1975)

Masanetz, C., Grosch, W.: Hay-like off-flavour of dry parsley. Z. Lebensm. Unters. Forsch. *206*, 114 (1998)

Masanetz, C., Grosch, W.: Key odorants of parsley leaves (*Petroselinum crispum* [Mill.] *Nym. ssp. crispum*) by odour activity values. Flavour Fragrance J. *13*, 115 (1998)

Nishimura, O.: Identification of the characteristic odorants in fresh rhizomes of ginger (*Zingiber officinale* Roscoe) using aroma extract dilution analysis and modified multidimensional gas chromatography-mass spectrometry. J. Agric. Food Chem. *43*, 2941 (1995)

Rehm, H.-J.: Industrielle Mikrobiologie. 2nd. edn., Springer-Verlag: Berlin. 1980

Risch, S.J., Ho, C.-T.: Spices. Flavor chemistry and antioxidant properties. ACS Symposium Ser. 660, American Chemical Society, Washington DC, 1996

Salzer, U.-J.: The analysis of essential oils and extracts (oleoresins) from seasonings – a critical review. Crit. Rev. Food. Sci. Nutr. *9*, 345 (1977)

Sampathu, S.R., Shivashankar, S., Lewis, Y.S.: Saffron (*Crocus sativus* Linn.) – Cultivation, processing, chemistry and standardization. Crit. Rev. Food Sci. Nutr. *20*, 123 (1984)

Schmid, E.R., Fogy, I., Schwarz, P.: Beitrag zur Unterscheidung von Gärungsessig und synthetischem Säureessig durch die massenspektrometrische Bestimmung des $^{13}C/^{12}C$-Isotopenverhältnisses. Z. Lebensm. Unters. Forsch. *166*, 89 (1978)

Siewek, F.: Exotische Gewürze. Herkunft, Verwendung, Inhaltsstoffe. Birkhäuser Verlag: Basel. 1990

Steinhaus, M., Schieberle, P.: Role of the fermentation process in off-odorant formation in white pepper: on-site trial in Thailand. J. Agric. Food Chem. *53*, 6056 (2005)

Wijesekera, R.O.B.: The chemistry and technology of cinnamon. Crit. Rev. Food Sci. Nutr. *10*, 1 (1978)

23. ماء الشرب، الماء المعدني وماء المائدة
Drinking Water, Mineral and Table Water

1.23 ماء الشرب Drinking Water

يشترط في ماء الشرب أن يكون صافياً، بارداً، عديم اللون والرائحة، خلواً من العوامل الممرضة (المكروبات فيه جد قليلة)، تاماً في مذاقه، لا يسبب أي تآكل مادي، ولا يحتوي من المواد الذوابة إلا في الحدود الدنيا، ومن المعادن إلا بتراكيز دون 1 غ/ل. وقد اعتمدت في مختلف البلدان المعايير المعرفة بالقانون بشأن ماء الشرب، لاسيما حدود قيم المكروبات والتلوث. فعلى سبيل المثال، يعرض الجدول 1.23 حدود القيم كما تشترط في القانون الألمانـــي بشأن مياه الشرب.

يستقى ماء الشرب من العديد من المصادر، من الينابيع، والمياه الجوفية، والمياه السطحية. ففي المناطق ذات الكثافة السكانية المنخفضة تستخدم مياه الينابيع للشرب دون الحاجة إلى مزيد من المعالجة المسبقة وقد يكون الماء المتوفر لا يتوائم مع المتطلبات ولا بد عندئذ من بذل كثير من الجهد في تنقيته.

يستحصل ماء الشرب في المناطق الجافة بنـــزع الملح من ماء البحر أو المياه المالحة الراكدة ويطبق لأجل ذلك تقنية التناضح العكسي باستعمال الأغشية نصف النفوذة مع الماء المعتدل الملوحة، والتبخير المتعدد المراحل، بأسلوب التبخير الومضي، مع ماء البحر.

1.1.23 المعالجة Treatment

يرشح الماء بادئ ذي بدء عبر طبقات من الجص والرمل المختلفة في حجوم حبيباتها وذلك لإزالة الجسيمات المعلقة. يحول حمض الهيوميك، الذي قد يلون الماء بالأصفر أو البنـــي، مع سلفات الألمنيوم إلى ندف دقيقة مهمتها تصفية الماء وترويقه، ويمكن من أجل مزيد من تحسين جودة الماء، اللجوء إلى العمليات التالية عند اللزوم.

ينبغي أن لا يزيد ما يحتويه الماء من الحديد على 0.2 ملغ/ل الذي يوجد على شكل بيكاربونات، ومن المنغنيز على 0.05ملغ/ل (الجدول 1.23). يمكن التخلص من الحديد بشكل هدروكسيد الحديد (III) بالتهوية. ويترسب المنغنيز أيضاً في هذه العملية بشكل MnO_2 إذا كانت pH أعلى 8.5. كذلك فقد طورت عمليات بيولوجية لنـــزع الحديد ونزع المنغنيز من الماء. وينبغي كذلك نزع حمض الكربونيك الحر، لأنه يهاجم الأنابيب. وتعتمد العملية المطبقة لنـــزع الحموضة على قساوة الماء وعلى تركيز حمض الكربون الحر. وتشتمل الطريقة الاعتيادية على التهوية والترشيح خلال صخور كربونائية (مثلاً، رخام أو مغنـــزيت).

ينجز تعقيم الماء عادة بالكلورة أو الأوزنة، ففي pH 6-8، يمرر غاز الكلور إلى الماء فيشكل عملياً فقط HClO و ClO^- التـــي يعبر عنها، مع Cl_2 الذائب، بالكلور الحر. وينبغي في حالة الكلورة الزائدة التـــي تستهدف قتل المكروبات المعندة، التخلص من الكلور الزائد (< 0.1 ملغ/ل من الكلور الحر) وذلك باللجوء إلى SO_2، أو $Na_2S_2O_3$ أو Na_2SO_3 ثم الترشيح عبر سلفيت الكلسيوم أو الفحم. أما التعقيم بالأوزون فيمتاز بأنه لا يخلف أية مواد كيميائية في الماء المعالج، وتزال المواد التـــي تؤثر في المذاق والرائحة بالترشيح عبر الكربون المنشط.

يمكن إنقاص التراكيز الشديدة الارتفاع من النترات (القيمة الحدية مبينة في الجدول 1.23) بالتعقيم بالجراثيم، أو بالتبادل الأيونـــي أو بالتناضح العكسي. تناقش فلورة الماء في 10.2.3.7.

الجدول 1.23: التحليل الكيميائي والفيزيائي لماء الشرب

المتثابت (المعامل)	القيمة الحدية[a]
القيم العامة التـــي يجب قياسها	
درجة الحرارة	25°م
قيمة pH	9.5-6.5
الناقلية الكهربائية	2000ميكروسيمنـــز.سم$^{-1}$
قابلية التأكسد[b]	5 ملغ أكسجين/ل
القساوة	_[c]
المكونات الفردية	ملغ/ل
الصوديوم	150
بوتاسيوم	12
كلسيوم	_[c]
مغنـــزيوم	50
حديد	0.2
منغنيز	0.05
ألمنيوم	0.2
أمونيوم	0.5
فضة	0.01
سلفات	240
زرنيخ	0.04
رصاص	0.04
كادميوم	0.005
كروم	0.05
نيكل	0.05
زئبق	0.001
سيانيد	0.05
فلوريد	1.5
نترات	50
نتريت	0.1
العطريات عديدة الحلقات	0.0002
الهدروكربونات محسوبة بشكل كربون المذيبات الحاوية على الكلور	0.025
مجموع 1,1,1-ثلاثي كلوروثيان وثلاثي كلوروثيلين ورباعي كلوراثيلين وثنائي كلورميثان	
رباعي كلوريد الكربون	0.003
المبيدات الحشرية، البيفنيل والترفينل	0.0001[d]
المواد الفعالة سطحياً	0.2

[a] القيمة الحدية مأخوذة من قانون مياه الشرب الصادر في 5 كانون الأول 1990 (BGBL. اص 2612 كانون الثانـــي 23، 1991 (BGBL، 1، ص277).

[b] يكشف عن المواد العضوية بالأكسدة، مثلاً بالبرمنغنات.

[c] لا حاجة للقيمة الحدية.

[d] لكل مادة فردية.

2.1.23 القساوة Hardness

تشير قساوة الماء الكلية إلى إجمالي تركيز المعادن القلوية الترابية من الكلسيوم والمغنـــزيوم مقدرة بالميلي مول/ل. أما تركيز السترونشيوم والباريوم فلا يؤخذ بالحسبان بسبب ضآلته. تطبق العلاقة التالية من أجل التحويل إلى الدرجة الألمانية في القساوة (°d): قساوة 1 ميلي مول/ل = 5.61 °d. يعطي الجدول 2.23 عوامل تحويل درجة القساوة في البلدان الأخرى.

يقتضي في تقييم الماء اتباع خطى القساوة المعطاة في الجدول 3.23.

الجدول 2.23: عوامل تحويل درجة القساوة

القيمة	أيونات المعدن القلوي الترابـــي (ميلي مول/ل)
القساوة[a]	1.00
1 درجة القساوة الألمانية (°d)	0.18
1 درجة القساوة الإنكليزية (°e)	0.14
1 درجة القساوة الفرنسية (°f)	0.10
1 درجة القساوة في USA (US)[b]	0.01

[a] يعبر عن القساوة هنا بتركيز كمية المادة (ميلي مول/ل). فيما يلي العلاقات:
1ملغ/L Ca^{2+} = 0.025 ميلي مول/ل، 1 ملغ/ل Mg2+ = 0.041 ميلي مول/ل
[b] 1° US = 10 جزء بالمليون من $CaCO_3$.

الجدول 3.23: تصنيف في خطوات القساوة

الخطوة	مجال القساوة (ميلي مول/ل)	درجة القساوة (°d)	الخواص
1	< 1.3	< 7	طري
2	1.3–2.5	7–14	متوسط القساوة
3	2.5–3.8	14–21	قاس
4	> 3.8	> 21	قاس جداً

تقييم الماء يشمل تقديراً موافقاً لخطوات القساوة المبينة في الجدول 3.23

تتحول الكربونات الهدروجينية الذوابة في الماء بالتسخين إلى كربونات، وبالغليان يترسب جزء من أملاح الكلسيوم بشكل $CaCO_3$ القليلة الذوبان. يدعى هذا الجزء من القساوة: قساوة الكربونات.

3.1.23 التحليل Analysis

يحدد القانون في كثير من البلدان مدى تحليل ماء الشرب ومواقيته. ويهدف التحليل، فضلاً عن مراقبة الحالة الصحية لكل من مصادر المياه وماء الشرب المعالج لهذه الغاية، إلى الحفاظ على القيم الحدية في الماء. يبين الجدول 1.23 أن مجال تحليل الماء الشامل أمر شائك ومن المسائل التـــي أثيرت مؤخراً موضوع احتمال تلوث مصادر مياه الشرب بباقيات الأدوية. أظهرت اختبارات موضعية أن تراكيز العقاقير من النوع المستمر البقاء، مثلاً حمض الكلوفيبرينك الذي اكتشف في مياه الشرب، هو أدنـــى كثيراً من عتبة الفعالية العلاجية في الإنسان لكن هذا الأمر لا يمكن تجاهله على المدى البعيد.

2.23 الماء المعدنـــي Mineral Water

يأتـــي الماء المعدنـــي من الينابيع الصحية الخالية من العيوب المحمية من التلوث. ويتصف بأن له تأثيراً ذا وجهين، تغذوي وفيزيولوجي، نظراً لمحتواه المعدنـــي.

ترجع عملية تهيئة المياه المعدنية في كثير من البلدان إلى سلطة الدولة التـــي تضبط كذلك تركيبها، وليس ثمة إلا القليل المسموح به من ترتيبات لتحسين النوعية، تشمل هذه فصل مركبات الحديد والسلفات، والنـــزع الكامل أو الجزئي لحمض الكربون الحر، وإضافة ثنائي أكسيد الكربون. تعبأ المياه المعدنية في زجاجات مباشرة لدى النبع. وقد حدد القانون المسموح به من المعادن الثقيلة وضبط التلوث بتحديد القيم المسموح بها.

يبين الجدول 4.23 تصنيف المياه المعدنية ومواصفاتها. ويحكم القانون في ألمانيا، مواصفات الماء المستخدم في الأهداف العلاجية (ماء الدواء) بسبب تركيبه الكيميائي، فهو يخضع للقانون الذي يحكم توصيف وإنتاج الأدوية.

الجدول 4.23: تصنيف المياه المعدنية

التوصيف	الشروط اللازمة
محتوى معدنـــي منخفض	الباقي الصلب = محتوى الماء المعدنـــي ≥ 500 ملغ/ل
محتوى معدنـــي شديد الانخفاض	الباقي الصلب ≥ 50 ملغ/ل
محتوى معدنـــي عالي	الباقي الصلب > 1500 ملغ/ل
محتوى البيكربونات	الكربونات الهدروجينية > 600 ملغ/ل
محتوى السلفات	السلفات > 200 ملغ/ل
محتوى الكلوريد	الكلوريد > 200 ملغ/ل
محتوى الكلسيوم	الكلسيوم > 150 ملغ/ل
محتوى المغنـــزيوم	المغنـــزيوم > 50 ملغ/ل
محتوى الفلوريد	الفلوريد > 1 ملغ/ل
محتوى الحديد	حديد ثنائي التكافؤ > 1 ملغ/ل
محتوى الصوديوم	الصوديوم ≥ 200 ملغ/ل
ملائم لتحضير أغذية الأطفال حديثي الولادة	الصوديوم ≥ 20 ملغ/ل، النترات ≥ 10 ملغ/ل، النتريت ≥ 0.02 ملغ/ل
	الفلوريد ≥ 1.5 ملغ/ل
ملائم للتغذية المنخفضة الصوديوم	الصوديوم > 20 ملغ/ل
ماء حامضي	ثنائي أكسيد الكربون من منشأ طبيعي > 250 ملغ/ل

3.23 ماء المائدة TableWater

يحضر ماء المائدة من الماء المعدنـــي وماء الشرب و/أو ماء البحر، باستخدام $NaCl$ و$CaCl_2$ وNa_2CO_3 و$NaHCO_3$ و$CaCO_3$ و$MgCO_3$ وCO_2. ويمكن تسميته (ماء الصودا) إذا احتوى 570 ملغ/ل على الأقل من $NaHCO_3$ مع ثنائي أكسيد الكربون. أما صنف الماء المسمى (سلتر) فهو ماء صودا آت من السلتر في اللاهن.

4.23 المراجع

Heberer,T.,Stan,H.-J.: Arzneimittelrückstände im aquatischen System. Wasser & Boden 50(4), 20 (1998)

Höll, K.: Wasser, Walter de Gruyter, Berlin, 1979

Quentin, K.-E.: Trinkwasser. Springer-Verlag: Berlin. 1988

Weingärtner, H. et al.: Water. In: Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry. 5th Edition, Volume A28, p. 1, VCH Verlag, Weinheim, 1996

H.-D. Belitz
W. Grosch
P. Schieberle

كيمياء الغذاء

بقي هذا الكتاب، لأكثر من عقدين من الزمن، الكتاب المتقدم والرائد، والمرجع سهل الاستعمال في كيمياء الغذاء وتقنياته. وقد أُعيدت كتابة طبعته الرابعة المنقحة والموسعة، للكتاب الأصلي، حيث غطت المواضيع المتنوعة مثل التقصي عن الأكريلاميد. وعالجت بعمق مواضيعَ التحسس الغذائي (الأرجيّة الغذائية)، والمشروبات الكحولية، والستيرولات النباتية. وتمت المحافظة على السمات الثابتة في الطبعات السابقة إذ:

- تضمن الكتاب ما يزيد عن 600 جدول، و 500 شكل توضيحي وما يقارب 1100 صيغة بنيوية للمكونات الغذائية.
- تم ترتيب الكتاب منطقياً حسب مركبات الغذاء وسلعه.
- أُلحقَ بالكتاب فهرسٌ موسعٌ وشاملٌ.

تُزوِّدُ هذه الميزات الطالب والباحث في علوم الغذاء وتقانات الأغذية والكيمياء الزراعية والتغذية بنظرة ثاقبة في كيمياء الغذاء وتقنياته. تجعل هذه السمات مجتمعة هذا الكتاب مرجعاً علمياً نفيساً للكيميائيين، وكيميائيي الغذاء، وتقنيي ومهندسي الغذاء، والكيميائيين الحيويين، والتغذويين، ومحللي الغذاء الكيميائيين، والعاملين في البحوث الزراعية، والصناعات الغذائية، والتغذية، ومختبرات الرقابة الغذائية.

السعر 30 دولاراً امريكياً أو ما يعادله